Anwendung ionensensitiver Elektroden: Untersuchungen von Fehlermöglichkeiten und Fehlerfortpflanzung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ANGELIKA SEURING
aus Gießen

Marburg 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546010_0029

Anwendung ionensensitiver Elektroden: Untersuchungen von Fehlermöglichkeiten und Fehlerfortpflanzung

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Doktorwürde
des
Fachbereichs Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

vorgelegt von

ANGELIKA SEURING

aus Gießen

Marburg 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Vom Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

als Dissertation angenommen am:	11.12.1978
Tag der mündlichen Prüfung:	13.12.1978
Berichterstatter:	Prof. Dr. S. Ebel
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. G. Stork

Die vorliegende Arbeit entstand im Institut für Pharmazeutische Chemie des Fachbereiches Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf Anregung und unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Siegfried E b e l.

Für alle Hilfe, jegliche Unterstützung und die äußerst fruchtbare Zusammenarbeit im Arbeitskreis möchte ich mich an dieser Stelle sehr herzlich bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Zeichenerklärung

		Seite
1.	KURZE ÜBERSICHT ÜBER ARTEN UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN IONENSENSITIVER ELEKTRODEN	1
2.	ANALYTISCHE PROBLEME UND AUFGABENSTELLUNG	3
3.	MESSMETHODEN FÜR GEHALTSBESTIMMUNGEN MIT IONENSENSITIVEN ELEKTRODEN UND DIE DAMIT ERZIELBAREN GENAUIGKEITEN	5
3.1	Einfache Messung nach vorangegangener Eichung	6
3.1.1	Skizzierung der Methode und ihre Auswertung	6
3.1.2	Fehlerbetrachtung	9
3.1.3	Anwendungsbeispiele	13
3.2	Einfache Standardzumischmethode	24
3.2.1	Skizzierung der Methode und ihre Auswertung	24
3.2.2	Fehlerbetrachtung	25
3.2.3	Anwendungsbeispiele	33
3.3	Multiple Standardzumischmethode	38
3.3.1	Skizzierung der Methode	38
3.3.2.1	Auswertung mittels Multiparameter-Ausgleichsverfahren	38
3.3.2.2	Fehlerbetrachtung	43
3.3.2.3	Anwendungsbeispiele	53
3.3.3.1	Auswertung nach Gran-Transformation	67
3.3.3.2	Fehlerbetrachtung	71
3.3.3.3	Anwendungsbeispiele	81

Seite

4. VERGLEICHENDE BETRACHTUNG ALLER DISKUTIERTEN MESS- UND AUSWERTEVERFAHREN HINSICHTLICH IHRER ANWENDBARKEIT UND IHRER ERZIELBAREN GENAUIGKEIT 90

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK 94

6. EXPERIMENTELLE DETAILS, PROGRAMMBESCHREIBUNGEN 96

6.1 Probenvorbereitung 96

6.2 Reagenzdosierung 97

6.3 Elektroden 97

6.4 Potentialdifferenzmessung 98

6.5 Gerätekombinationen, Arbeitsabläufe 98

6.5.1 Auf Basis des Metrohm Titroprint E 475 98

6.5.1.1 Programmbeschreibung: Automatisches Messen mit dem Titroprint E 475 100

6.5.2 Auf Basis des Metrohm Ion Meter E 600 103

6.5.2.1 Programmbeschreibung: Potentialdifferenzmessung 105

6.5.2.2 Programmbeschreibung: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems zu einem selbsteichenden Analysensystem 107

6.5.2.3 Programmbeschreibung: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems zur Anwendung einer Zumischtechnik 110

7. ANHANG (Meßdaten) 113

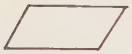
Literaturverzeichnis 124

Erklärung der verwendeten Zeichen und Symbole

μ_i	elektrochemisches Potential der Ionensorte i
μ_i^o	elektrochemisches Standardpotential der Ionensorte i (Aktivität = 1)
R	allgemeine Gaskonstante
T	Temperatur
a_i	Aktivität der Ionensorte i
c_i	Konzentration der Ionensorte i
$f_\pm$	mittlerer Aktivitätskoeffizient
s	Steilheit der Meßelektrode, bei Kationen + und bei Anionen -, theoretischer Wert bei 25 °C: 59.16 mV/Ladungszahl pro Aktivitätsdekade
E	Potentialdifferenz (EMK) der Elektrodenmeßkette
E'	Standardpotential: Potentialdifferenz der Elektrodenmeßkette beim Eintauchen in eine Lösung der Aktivität 1
E''	komplexes Standardpotential
I	Ionenstärke
z_i	Ladungszahl der Ionensorte i
A, B, a	Konstanten in der Debey-Hückel-Gleichung zur näherungsweisen Berechnung des mittleren Aktivitätskoeffizienten
Φ	Fehlerquadratsumme
CA	Analysenkonzentration
VA	Anfangsvolumen
CR	Konzentration der Standardlösung

VR	Zugabevolumen der Standardlösung
V	Vorlage der Analysenkonzentration
n	Zahl der aufzunehmenden Meßpunkte
r	Korrelationskoeffizient
$\bar{x}$	Mittelwert
σ^2	Varianz (theoretisch formuliert oder numerisch berechnet)
σ	Standardabweichung (theoretisch formuliert oder numerisch berechnet)
s_{x_i}	experimentelle, aus einer Ergebnisreihe ermittelte Standardabweichung
Q	Mengenverhältnis: CR · VR_{max}/CA·VA; dient zur Charakteriesierung der jeweils optimalen Zudosierbedingungen
$\mathbf{A}$, $\mathbf{B}$, $\mathbf{M}_p$, $\mathbf{M}_x$	Matrizen
${}_{\Delta}\mathbf{P}$, ${}_{\Delta}\mathbf{X}$, ${}_{\delta}\mathbf{P}$, ${}_{\delta}\mathbf{X}$	Vektoren
$\mathbf{A}^{-1}$	Inverse zur Matrix $\mathbf{A}$
$\mathbf{A}^{T}$	transponierte Matrix von $\mathbf{A}$
$\mathbf{E}$	Einheitsmatrix
Γ	nach Gran transformierter Meßwert
ϵ	Meßfehler in E
γ	Transformationsfehler in Γ

Die Symbole in den Flußdiagrammen bedeuten:



Dateneingabe

Rechenanweisungen

logische Verzweigung (waagerechter Ausgang: ja, richtig; senkrechter Ausgang: nein, falsch)

Marken und Kommentare

Schleifeneingang

Ausgabe auf einen Drucker

1. KURZE ÜBERSICHT ÜBER ARTEN UND ANWENDUNGSMÖGLICHKEITEN IONENSENSITIVER ELEKTRODEN

Ionensensitive Elektroden erlauben die spezifische quantitative Bestimmung einer fast nicht absehbaren Menge von Stoffen. Gerade in den letzten Jahren hat sich mit der Entwicklung der verschiedensten neuen Elektrodenarten das Anwendungsspektrum für ionensensitive Elektroden stark erweitert. Dies wird auch durch eine Fülle neuer Veröffentlichungen, Bücher [1-4] und Reviews [5-14] über dieses Thema demonstriert.

Prinzipiell kann man vier verschiedene Sensortypen unterscheiden:

Die Festkörpermembranelektrode besitzt als aktive, potentialbestimmende Phase eine jeweils für das interessierende Ion spezielle Membran aus Glas, einem Kristall oder einem schwerlöslichen Niederschlag. Hierzu gehören die kommerziell erhältlichen Elektroden zur Bestimmung von H_3O^+, Na^+, Ag^+, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+}, S^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, J^-, SCN^- und CN^-. Von den mit diesem Elektrodentyp durchgeführten Gehaltsbestimmungen sind solche besonders interessant, die in sehr komplexen Medien ohne vorherige Aufbereitungen vorgenommen worden sind, wie z. B. die Bestimmung von Na^+ in Serum [15,16] und in Diätfleischwaren [17] oder die von Cl^- in Serum [15,18,19], in galvanischen Kupferbädern [20], in Fruchtsäften [21], in Milch [22] und in Wurstwaren [23].

Bei Flüssigmembranelektroden besteht die potentialbestimmende Schicht aus einer flüssigen, organischen Phase mit spezifischen Ionenaustausch-Eigenschaften. Dieser Elektrodentyp wird vor allem zur Bestimmung von K^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, ClO_4^- und NO_3^- eingesetzt. Auch hier sei nur auf einige interessante Beispiele aus der Praxis hingewiesen, wie z. B. Ca^{2+}-Bestimmungen in Blut [24], in Serum [24-26], in Apfelsaft [27] und in Milch [28] oder NO_3^--Bestimmungen in Baby-Nahrung [29] und Trinkwasser [30,31], um die vielseitigen Anwendungsgebiete aufzuzeigen. Zudem ist prinzipiell eine Vielzahl von speziellen Ionenassoziationsverbindungen als aktive Phase für eine Flüssigmembranelektrode denkbar, was die Zahl der damit indizierbaren Ionen stark ansteigen läßt. So werden in der Literatur Elektroden für HPO_4^{2-} [32], CRO_4^{2-} [33], MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$, JO_4^- [34], Salicylat-Anionen [35,36], Pikrate [37] und Detergentien [38] auf dieser Grundlage beschrieben.

Bei den Gas-sensitiven Elektroden diffundiert das interessierende Gas durch eine Folie und führt in der wäßrigen Innenlösung meistens zu einer pH-Verschiebung, die durch eine pH-selektive Glasmembran angezeigt wird. In einigen Fällen wird auch die Verschiebung eines anderen Ionengleichgewichtes (z. B. Ag^+) genutzt. Bisher sind solche Elektroden für CO_2, NH_3, NO_2, SO_2, H_2S, HCN, HF und Cl_2 bekannt und werden z. B. für SO_2-Bestimmungen in Wein [39,40] oder HCN-, H_2S- und NO_2-Bestimmungen in Luft benutzt.

Auch bei den Enzym-Elektroden wird die interessierende Substanz nicht direkt indiziert. Diese Sensoren bestehen aus einer mit Enzymen beschichteten ionensensitiven Elektrode und katalysieren enzymatische Reaktionen eines organischen oder anorganischen Substrats in ionische Bruchstücke, auf welche die elektroaktive Membran der Elektrode reagiert. Auf den Gebieten der Biologie und klinischen Chemie bieten sich damit vielfältige Einsatzmöglichkeiten. In der Literatur wird z. B. über Bestimmungen von Harnstoff [41,42], Aminosäuren [43,44], Penicillin [45], Glucose [46,47] und Cholesterin [48] berichtet, wobei es sich teilweise auch um in-vivo-Messungen handelt. Die immense Zahl möglicher Kombinationen von Enzymreaktionen mit den verschiedensten ionensensitiven Elektroden läßt eine Entwicklung weiterer neuartiger Enzymelektroden vermuten.

2. ANALYTISCHE PROBLEME UND AUFGABENSTELLUNG

Im vorangegangenen Abschnitt wurde versucht, kurz die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten für ionensensitive Elektroden aufzuzeigen. Die fast universelle Anwendbarkeit ist aber nicht einer völlig problemlosen Handhabung gleichzusetzen. Im wesentlichen sind es fünf Punkte, die beim Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden beachtet werden müssen:

1. Selektivität, Spezifität: Der potentialbestimmende Ionenaustausch zwischen der Meßlösung und der elektroaktiven Membran der Elektrode kann häufig von mehreren Ionen mit ähnlichen Eigenschaften, wie etwa Größe, Ladung, Hydratation, verursacht werden. Auch Ionen, die mit den Membrankomponenten lösliche Komplexe oder schwerlösliche Niederschläge bilden, beeinflussen die Potentialeinstellung. Um Fehlinterpretationen des Meßsignals zu vermeiden, muß daher das in diesem Zusammenhang definierte Selektivitätsverhältnis [49,50] als quantitative Kennzeichnung der Elektrodenselektivität in jedem Fall gebührend berücksichtigt werden.

2. Ansprechzeit: Das Ansprechverhalten von ionensensitiven Elektroden ist eingehend untersucht worden [51-60]. Je nach Sensortyp ergeben sich große zeitliche Unterschiede. Diese sind abhängig von der Kinetik des jeweiligen Phasenübergangs und den Konzentrationsunterschieden während der Messung. Die vor jeder Meßwertübernahme notwendige Wartezeit muß daher dem jeweils vorliegenden Analysenproblem angepaßt werden.

3. Potentialdriften: Durch äußere Einflüsse kann sich das Potential einer Elektrode über längere Zeiträume hinweg ändern, unabhängig von der eigentlichen potentialbestimmenden Zusammensetzung. Bei Glasmembranen in nichtwäßrigen Lösungsmittelsystemen sind diese Potentialdriften durch die sich ändernde Gelstruktur der äußeren Quellschicht bedingt. In anderen Fällen kann die Matrix der Analyse (reduzierende Substanzen, Fette, Emulsionen, usw.) zu schwer kontrollierbaren, schleichenden Veränderungen führen.

4. Elektrostatische Aufladungen: In Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante liegen geladene Teilchen nicht in freier Form, sondern überwiegend als Ionenpaare vor. Solche Lösungen leiten deshalb

den elektrischen Strom nur sehr schlecht, und zufällige elektrostatische Aufladungen können nur langsam abfließen. Tritt eine Meßwertübernahme ein, wenn dem Meßsignal ein elektrostatisches Potential überlagert ist, so kann die Analyse, besonders wenn nur ein oder zwei Meßpunkte berücksichtigt werden, hinfällig sein.

5. Meßfehler: Alle experimentell erhaltenen Meßsignale beinhalten nach weitgehender Ausschaltung der möglichen systematischen Fehler (vergleiche die Punkte 1 bis 4) noch einen zufälligen, statistischen Fehler, dessen Größe die Güte des Meßvorgangs repräsentiert. In dem hier interessierenden Fall - nämlich dem Messen von Elektrodenpotentialen - ist je nach Gerätekombination mit einem Meßfehler von 0.1 bis 1 mV zu rechnen. Will man von gemessenen - und zwangsläufig fehlerbehafteten - Potentialdifferenzen direkt auf die gesuchte Aktivität bzw. Konzentration schließen, so treten wegen der logarithmischen Verknüpfung des Meßsignals und der gesuchten Größe beachtliche Fehler auf. Gerade diese werden häufig zu wenig beachtet und demzufolge die erzielten Analysenergebnisse hinsichtlich ihrer Genauigkeit weit überschätzt.

Das Ziel dieser Arbeit ist es nun, für verschiedene in der Praxis gebräuchliche Bestimmungsverfahren mit ionensensitiven Elektroden mathematisch exakte Ansätze zur Berechnung des jeweiligen Analysenfehlers zu formulieren. Damit soll erstens dem Analytiker die Möglichkeit gegeben werden, parallel zu jeder Analyse auch den entsprechenden Analysenfehler zu bestimmen und zweitens soll einmal genau untersucht werden, mit welcher Präzision Analysenergebnisse mit Hilfe ionensensitiver Elektroden bei Berücksichtigung der statistischen Meßfehler überhaupt ermittelt werden können.

Die erhaltenen Ergebnisse werden experimentell an Hand zahlreicher Messungen in möglichst verschiedenen Medien geprüft und belegt.

3. MESSMETHODEN FÜR GEHALTSBESTIMMUNGEN MIT IONENSENSITIVEN ELEKTRODEN UND DIE DAMIT ERZIELBAREN GENAUIGKEITEN

Grundlage aller Meßmethoden mit ionensensitiven Elektroden ist die Nernst-Gleichung (1). Sie gibt die Beziehung zwischen der Aktivität der Ionensorte i, a_i, und dem zugehörigen chemischen Potential μ_i an. Ihre theoretische Ableitung beruht auf der Annahme reversibler Elektrodenreaktionen; die Nernst-Gleichung hat daher nur für diesen Fall Gültigkeit.

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln a_i \qquad (1)$$

Da letztlich aber nur die Gleichgewichtsspannung E der Meßelektrode bezüglich des konstanten Potentials einer Bezugselektrode meßbar ist, wendet man in der Analytik meist die empirischen Formen (2) und (3) der Nernst-Gleichung an.

$$E_i = E' + s \lg a_i \qquad (2)$$

$$E_i = E'' + s \lg c_i \qquad (3)$$

In Gleichung (3) ist das komplexe Standardpotential E'' nur dann eine Konstante, wenn die experimentellen Bedingungen so gewählt werden, daß Änderungen der Ionenstärke bzw. des mittleren Aktivitätskoeffizienten trotz wechselnder Konzentrationen in den Meßlösungen während des gesamten Meßvorgangs vernachlässigbar klein sind. Diese Bedingung wird durch Messen in Lösungen mit hoher Ionenstärke erfüllt, die durch Zusatz einer hohen Konzentration eines geeigneten Fremdelektrolyten (TISAB-Lösung: "Total Ionic Strength Adjustment Buffer") erzielt wird. Die funktionellen Zusammenhänge zwischen der Ionenstärke I, dem mittleren Aktivitätskoeffizienten $f_\pm$ und dem komplexen Standardpotential E'' beschreiben die Gleichungen (4) bis (6).

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 \qquad (4)$$

$$\lg f_\pm = - \frac{z_i^2 A \sqrt{I}}{1 + aB \sqrt{I}} \qquad (5)$$

$$E'' = E' + s \lg f_\pm \qquad (6)$$

Im Folgenden werden alle Betrachtungen - basierend auf Gleichung (3) - für den Fall der Konzentrationsbestimmung dargestellt. Prinzipiell sind alle diese Betrachtungen - jetzt ausgehend von Gleichung (2) - auch für Aktivitätsbestimmungen gültig; lediglich die Durchführung experimenteller Messungen ist mit größeren technischen Schwierigkeiten (Herstellung von Meßlösungen bekannter Aktivität!) verbunden.

3.1 Einfache Messung nach vorangegangener Eichung

3.1.1 Skizzierung der Methode und ihre Auswertung

Das wohl einfachste Verfahren zur Konzentrationsbestimmung mit Hilfe ionensensitiver Elektroden ist die Potentialmessung nach vorangegangener Eichung der Elektrodenmeßkette.

Gleichung (3a) beschreibt die Beziehung zwischen der vorliegenden Konzentration CA und der meßbaren Potentialdifferenz E_a der verwendeten Meßkette. Durch entsprechendes Umformen dieser Basisgleichung erhält man für die gesuchte Konzentration CA die Bestimmungsgleichung (7).

$$E_a = E'' + s \lg CA \qquad (3a)$$

$$CA = 10^{\frac{E_a - E''}{s}} \qquad (7)$$

Die in Gleichung (7) enthaltenen Größen E'' (komplexes Standardpotential der Meßkette) und s (Steilheit der Meßelektrode) sind zunächst unbekannt und müssen durch Aufstellen einer Eichkurve ermittelt werden.

Wegen des logarithmischen Zusammenhangs zwischen der Potentialdifferenz E und der Konzentration c (siehe Gleichung (3)) werden die bei verschiedenen Konzentrationen gemessenen Potentialdifferenzen E_i zweckmäßigerweise gegen den Logarithmus der zugehörigen Konzentration c_i aufgetragen. Abbildung 1 zeigt eine so erhaltene Eichkurve.

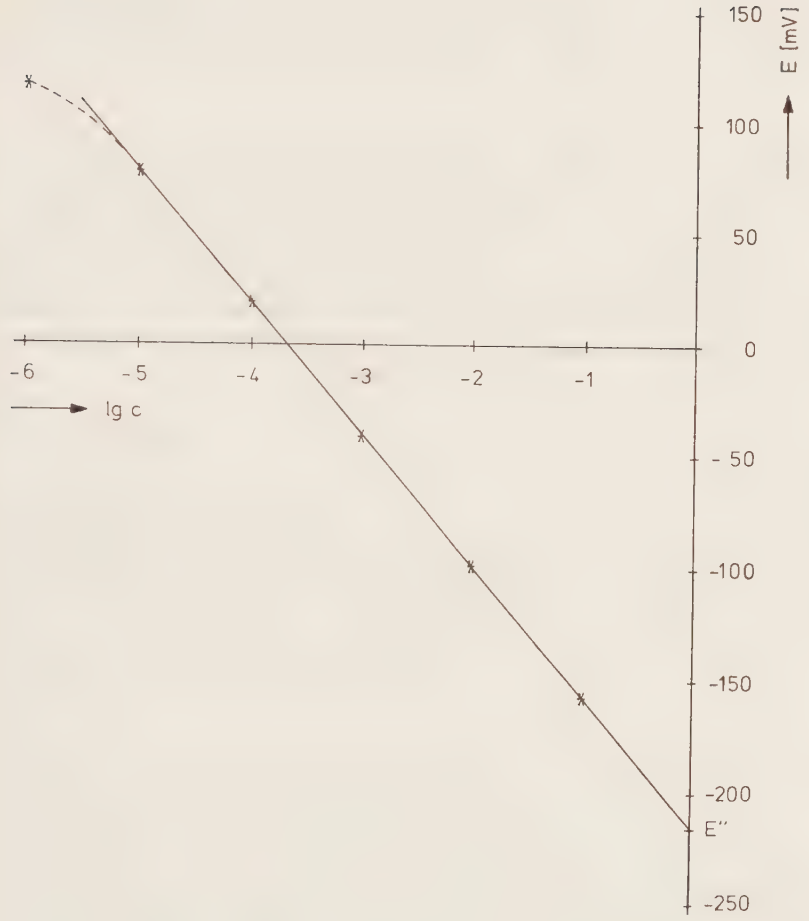


Abb. 1: Eichung einer fluoridsensitiven Elektrode; Eichdaten: Tabelle 1c, AL: ± 0.1 mV

Aus Abbildung 1 in Zusammenhang mit Gleichung (3) ergibt sich, daß a) die Steigung der Ausgleichsgeraden der Steilheit s der Elektrode und b) der extrapolierte Ordinatenabschnitt bei $\log c_i = 0$ der Ausgleichsgeraden dem komplexen Standardpotential der Meßkette E'' entspricht.

Um die volle Meßgenauigkeit auszuschöpfen, wird man Steigung und Ordinatenabschnitt der Ausgleichsgeraden jedoch nicht graphisch bestimmen oder das Analysenergebnis graphisch durch Abtasten der gemessenen Potentialdifferenz und Ablesen der zugehörigen Konzentration auf der Eichkurve ermitteln, sondern man wird eine lineare Ausgleichsrechnung zur Bestimmung der Elektrodenparameter s und E'' - basierend auf Gleichung (3) - und eine anschließende numerische Berechnung des Analysenergebnisses - basierend auf Gleichung (7) - bevorzugen.

Zur Bestimmung der Ausgleichsgeraden geht man von den folgenden Überlegungen aus:
Gesucht sind die numerischen Werte der Parameter E'' und s, die in Verbindung mit den aus der Eichung erhaltenen Wertepaaren (E_i und $\lg c_i$) die Geradengleichung (3) so erfüllen, daß die Summe der quadrierten Fehler Φ (8) minimal ist.

$$\Phi = \sum_i (E_i - E'' - s \lg c_i)^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \qquad (8)$$

Das Minimum dieser Funktion ergibt sich aus der Nullstelle der ersten Ableitung, wobei nach beiden Ausgleichsparametern partiell differenziert werden muß. Schreibt man der Übersichtlichkeit halber für die unabhängige Variable $\lg c_i =: x$ und für die abhängige Variable $E_i =: y$, dann ergeben sich durch Bilden der partiellen Ableitungen der Funktion Φ nach den Parametern s und E'', Nullsetzen und Ordnen die Gleichungen (9) und (10) aus deren Kombination man die Bestimmungsgleichungen (11) bis (13) für die gesuchten Größen erhält.

$$E'' \Sigma x + s \Sigma x^2 = \Sigma xy \qquad (9)$$

$$E'' n + s \Sigma x = \Sigma y \qquad (10)$$

$$E'' = \frac{1}{D} [\Sigma x^2 \Sigma y - \Sigma x \Sigma xy] \quad (11)$$

$$s = \frac{1}{D} [n \Sigma xy - \Sigma x \Sigma y] \quad (12)$$

mit

$$D = n \Sigma x^2 - (\Sigma x)^2 \quad (13)$$

wobei n die Zahl der Eichmessungen bezeichnet.

Mit den so bestimmten wahrscheinlichsten Werten für die Elektrodenparameter E'' und s und dem gemessenen Potential E_a der Analysenlösung ist das Analysenergebnis CA über Gleichung (7) berechenbar.

3.1.2 Fehlerbetrachtung

Das nach dem zuvor skizzierten Verfahren bestimmte Analysenergebnis CA ist natürlich keine fehlerfreie Größe, sondern es enthält eine gewisse Unschärfe in Abhängigkeit von den Fehlertermen der Parameter, die in der Bestimmungsgleichung (7) enthalten sind.

$$CA = 10^{\frac{E_a - E''}{s}} \quad (7)$$

Die Potentialdifferenz E ist eine Meßgröße und als solche mit einem Fehler behaftet. Ebenfalls sind die nach einer Eichung mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung bestimmten Elektrodenparameter E'' und s mit Fehlern behaftet, da hier alle Fehler der Eichmessungen eingehen.

Bei Vorliegen normalverteilter Fehler resultiert die Varianz der abhängigen Variablen f nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz von Gauss [61] - wie in Gleichung (14) formuliert - aus der Summe aller Varianzen der Parameter p multipliziert mit dem Quadrat der jeweiligen partiellen Ableitung. Wendet man dieses Gesetz auf die hier zu untersuchende Funktion (7) an, so gilt Gleichung (15).

$$\sigma_f^2 = \Sigma\, \sigma_p^2 \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2 \tag{14}$$

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_{E''}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E''}\right)^2 + \sigma_s^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial s}\right)^2 + \sigma_{E_a}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E_a}\right)^2 \tag{15}$$

Nach Bilden der nötigen partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial CA}{\partial E''} = -\frac{\ln 10}{s} \cdot 10^{\frac{E_a - E''}{s}}$$

$$\frac{\partial CA}{\partial s} = -\ln 10 \cdot \frac{E_a - E''}{s^2} \cdot 10^{\frac{E_a - E''}{s}}$$

$$\frac{\partial CA}{\partial E_a} = \frac{\ln 10}{s} \cdot 10^{\frac{E_a - E''}{s}}$$

und einigen Umformungen erhält man Gleichung (16), die nun mathematisch exakt die aus statistischen Meßfehlern - präsentiert durch die Fehlerterme $\sigma_{E''}^2$, σ_s^2 und $\sigma_{E_a}^2$ - resultierende Standardabweichung im Analysenergebnis beschreibt.

$$\sigma_{CA} = CA\, \frac{\ln 10}{s} \sqrt{\sigma_s^2 (\lg CA)^2 + \sigma_{E''}^2 + \sigma_{E_a}^2} \tag{16}$$

Die in (16) zunächst nicht direkt bekannten Fehlerterme $\sigma_{E''}^2$, σ_s^2 und $\sigma_{E_a}^2$ werden mit Hilfe der folgenden Überlegungen bestimmt:

Die Fehler in den beiden Parametern einer Ausgleichsgeraden, in diesem Fall also in den Elektrodenparametern E'' und s, ergeben sich unter Berücksichtigung des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes aus den Meßdaten, die auch zur Bestimmung der Parameter selbst herangezogen wurden, nach den Gleichungen (17) und (18) [62]. Die Varianz der Potentialdifferenz E - nämlich die mittlere quadratische Abweichung bezüglich des wahrscheinlichsten Wertes - ergibt sich ebenfalls aus den vorhandenen Meßdaten nach Gleichung (19).

$$\sigma^2_{E''} = \frac{\Phi}{n-2} \cdot \frac{\Sigma x^2}{D} \qquad (17)$$

$$\sigma^2_{s} = \frac{\Phi}{n-2} \cdot \frac{n}{D} \qquad (18)$$

$$\sigma^2_{E} = \frac{\Phi}{n-1} \qquad (19)$$

Die Fehlerquadratsumme Φ läßt sich ausgehend von Gleichung (8) aus den für die Ausgleichsberechnung notwendigen Summen und Produktsummen nach (20) berechnen.

$$\Phi = \Sigma y^2 + 2 (s E'' \Sigma x - s \Sigma xy - E'' \Sigma y) + s^2 \Sigma x^2 + n E''^2 \qquad (20)$$

Mit der berechtigten Annahme, daß

$$\sigma^2_{E} = \sigma^2_{E_a}$$

gilt, läßt sich nun nach jeder Potentialdifferenzmessung E_a neben der gesuchten Analysenkonzentration CA (nach Gleichung (7)) auch der jeweils anzusetzende Analysenfehler σ_{CA} (nach Gleichung (16)) berechnen. Aufgrund dessen, daß die Fehlerterme hier aus den Meßdaten selbst ermittelt werden können, gewinnt die Fehlerangabe wesentlich an Gewicht. Es handelt sich nicht um einen Schätzwert, sondern σ_{CA} gibt präzise die Standardabweichung an, die dem Analysenergebnis - ausgehend von dem jeweils vorliegenden Eichdatenmaterial - zugewiesen werden muß.

Generell läßt sich an Hand der Fehlergleichung (16) eine für die Praxis interessante Fehleraussage ableiten: In alle Analysenergebnisse gehen die Fehler in der Potentialdifferenzmessung E_a und in der Bestimmung des komplexen Standardpotentials E'' unmittelbar ein. Der Fehler in der Steilheit s geht in Abhängigkeit von lg CA in das Ergebnis ein, d. h. je geringer die zu bestimmende Analysenkonzentration wird, desto stärker machen sich alle Fehler in den Eichmessungen bemerkbar.

Noch deutlicher zeigt Abbildung 2 die Fehlersituation der Analysenergebnisse. Am Beispiel der Eichung einer fluoridsensitiven Elektrode ist hier

- neben der Ausgleichsgeraden selbst - ihr Unschärfebereich und der daraus resultierende prozentuale Fehler für die jeweilige Analysenkonzentration angegeben.

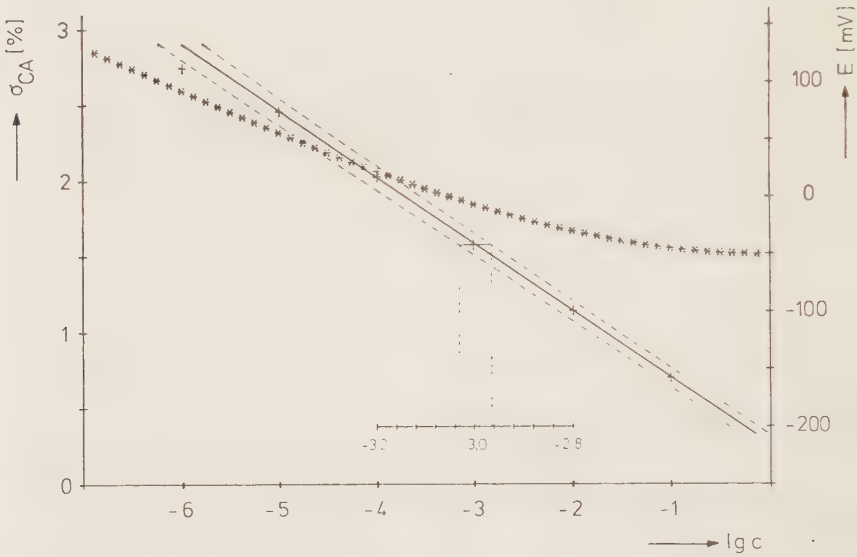


Abb. 2: Ausgleichsgerade aus den Eichdaten einer fluoridsensitiven Elektrode mit Angabe des Analysenfehlers

——— : Ausgleichsgerade

– – – – : Unschärfebereich der Ausgleichsgeraden (belegt mit Faktor 20, siehe Nonius)

******* : prozentualer Fehler in CA

3.1.3 Anwendungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen zeigen, wie wichtig es ist, bei der Beurteilung von Analysenergebnissen Fehlerfortpflanzungsrechnungen zu berücksichtigen.

Tabelle 1 enthält Meßdaten und Ergebnisse der Eichung einer Fluoridelektrode, die zunächst in einem relativ weiten Konzentrationsbereich aufgenommen wurden. Neben den Kenngrößen dieser Eichung - E'', s, $\sigma_{E''}$, σ_s und σ_E - ist zusätzlich noch der Korrelationskoeffizient r angegeben, da dieser häufig zur Charakterisierung der Güte von Ausgleichsrechnungen herangezogen wird.

Auffallend im Abschnitt a der Tabelle 1 ist der für Eichungen mit einer fluoridsensitiven Elektrode viel zu schlechte Korrelationskoeffizient, ebenso die viel zu großen Abweichungen zwischen den gemessenen und den nach der Ausgleichsrechnung entsprechenden Potentialdifferenzen, die zu dem unsinnig hohen Standardfehler σ_E führen. Der Standardfehler in der Potentialdifferenzmessung σ_F repräsentiert ja die Güte einer Meßreihe und dieser muß bei Abwesenheit von zusätzlich potentialbeeinflussenden Faktoren und bei fehlenden systematischen Fehlern in etwa mit der Meßgenauigkeit des verwendeten Meßgerätes (hier 0.1 mV) übereinstimmen. Eine Analyse der einzelnen Daten ergibt, daß der Meßpunkt bei der niedrigsten Konzentration bereits außerhalb des linearen Bereichs der Elektrode liegt (vergleiche auch Abbildung 1) und demzufolge zur Berechnung der Ausgleichsgeraden nicht berücksichtigt werden darf.

Betrachtet man die Abweichungen zwischen gemessenen Potentialdifferenzen und den zugehörigen ausgeglichenen Werten im Teil b der Tabelle 1 genauer, so erkennt man unschwer, daß es sich bei dem 4. Meßwert signifikant um einen Ausreißer handeln muß, da alle Abweichungen bis auf diese negativ sind. Es empfiehlt sich daher, auch diesen Meßpunkt bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden und den interessierenden Standardabweichungen auszuschließen; gesichertere Ausreißertests (z. B. nach Nalimov [62]) sind bei der doch relativ geringen Anzahl von Meßpunkten meist nicht sinnvoll.

Abschnitt c der Tabelle 1 zeigt - nach kritischer Analyse der einzelnen Meßpunkte - die Ergebnisse der Eichung. Die erzielte Genauigkeit ist ty-

Tabelle 1: Eichung einer fluoridsensitiven Elektrode und Ergebnisse mit Fehlerangabe (AL: ± 0.1 mV)

a) alle Meßpunkte

Meßpunkt	Konzentration [mol/l]	E gem. [mV]	E gem. - E ausgegl. [mV]
1	$1.021 \cdot 10^{-6}$	115.8	-9.56
2	$1.021 \cdot 10^{-5}$	77.2	7.68
3	$1.021 \cdot 10^{-4}$	19.0	5.32
4	$1.000 \cdot 10^{-3}$	-40.8	0.85
5	$1.021 \cdot 10^{-2}$	-98.6	-0.60
6	$1.011 \cdot 10^{-1}$	-157.3	-3.72

E'' = -209.17 ± 6.48 mV

s = -55.84 ± 1.67 mV/pX

σ_E = 6.22 mV

r = -0.99822

b) ohne Meßpunkt 1

Meßpunkt	Konzentration [mol/l]	E gem. [mV]	E gem. - E ausgegl. [mV]
2	$1.021 \cdot 10^{-5}$	77.2	-0.04
3	$1.021 \cdot 10^{-4}$	19.0	-0.55
4	$1.000 \cdot 10^{-3}$	-40.8	1.08
5	$1.021 \cdot 10^{-2}$	-98.6	-0.36
6	$1.011 \cdot 10^{-1}$	-157.3	-0.11

E'' = -215.85 ± 0.77 mV

s = -58.71 ± 0.23 mV/pX

σ_E = 0.63 mV

r = -0.999977

c) ohne die Meßpunkte 1 und 4

Meßpunkt	Konzentration [mol/l]	E gem. [mV]	E gem. - E ausgegl. [mV]
2	$1.021 \cdot 10^{-5}$	77.2	-0.23
3	$1.021 \cdot 10^{-4}$	19.0	+0.28
5	$1.021 \cdot 10^{-2}$	-98.6	+0.10
6	$1.011 \cdot 10^{-1}$	-157.3	-0.14

E'' = -215.59 ± 0.30 mV

s = -58.71 ± 0.09 mV/pX

σ_E = 0.22 mV

r = -0.99998

pisch für die erreichbare Genauigkeit bei Eichungen einer fluoridsensitiven Elektrode.

Tabelle 2 enthält Analysenergebnisse, die mit dieser geeichten Elektrode erhalten wurden. Man sieht leicht, daß die Abweichungen vom Sollwert bei Konzentrationsbestimmungen völlig gleichartiger Proben (Proben: 1 - 5, 6 - 10 oder 11 - 15) im Bereich der aus den Eichdaten berechneten Standardabweichung liegen.

Tabelle 2: Konzentrationsbestimmung von Fluorid über Eichgeraden-Auswertung; Eichdaten: Tabelle 1c, AL: ± 0.1 mV

Probe	E [mV]	CA [mol/l]	Abweichung vom Sollwert [%]	Rel.Unsicherheit [%]
1	-98.3	$1.005 \cdot 10^{-2}$	-1.56	1.66
2	-98.6	$1.017 \cdot 10^{-2}$	-0.41	1.66
3	-98.8	$1.025 \cdot 10^{-2}$	0.37	1.65
4	-99.0	$1.033 \cdot 10^{-2}$	1.16	1.65
5	-98.6	$1.017 \cdot 10^{-2}$	-0.41	1.66
6	-39.9	$1.017 \cdot 10^{-3}$	1.74	1.83
7	-39.4	$9.976 \cdot 10^{-4}$	-0.24	1.83
8	-39.5	$1.002 \cdot 10^{-3}$	0.16	1.83
9	-39.4	$9.976 \cdot 10^{-4}$	-0.24	1.83
10	-39.3	$9.937 \cdot 10^{-4}$	-0.63	1.83
11	76.8	$1.047 \cdot 10^{-5}$	2.48	2.31
12	77.5	$1.018 \cdot 10^{-5}$	-0.29	2.31
13	77.0	$1.038 \cdot 10^{-5}$	1.68	2.31
14	76.7	$1.051 \cdot 10^{-5}$	2.89	2.31
15	77.7	$1.010 \cdot 10^{-5}$	-1.07	2.31
16	-157.4	$1.021 \cdot 10^{-1}$	0.53	1.54
17	18.2	$1.042 \cdot 10^{-4}$	2.04	2.05
18	-98.5	$1.013 \cdot 10^{-2}$	-0.80	1.66
19	18.4	$1.034 \cdot 10^{-4}$	1.24	2.05
20	-157.0	$1.001 \cdot 10^{-1}$	-0.57	1.54

Natürlich ist mit nur jeweils fünf gleichartigen, experimentell erhaltenen Analysenergebnissen keine exakte statistische Überprüfung der errechneten Standardabweichung möglich.

In Tabelle 3 sind daher 30 Analysenergebnisse mit gleicher Konzentrations-

vorlage, die über einen automatischen Probenwechslerbetrieb erhalten wurden, aufgeführt. Um systematische Fehler durch die bei ionensensitiven Elektroden häufig auftretenden Driften von E'' und s zu vermeiden, wurde nach jeweils 10 Proben ein neuer Eichvorgang dazwischen geschoben. Die so experimentell erhaltene Standardabweichung stimmt gut mit dem errechneten Wert überein.

Tabelle 3: Konzentrationsbestimmung von Fluorid über Eichgeraden-Auswertung. Jeweils nach 10 Proben erfolgte ein neuer Eichvorgang. (AL: ± 0.1 mV)

Probe	E [mV]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-4}$	Abweichung vom Sollwert [%]	Rel.Unsicherheit [%]
E'' = -215.59 ± 0.30 mV				
s = -58.71 ± 0.09 mV/pX				
σ_E = 0.22 mV				
r = -0.999998				
1	17.9	1.054	+3.25	2.05
2	18.5	1.030	+0.85	2.05
3	18.7	1.022	+0.06	2.06
4	19.1	1.001	-1.50	2.06
5	18.8	1.018	-0.33	2.06
6	18.9	1.014	-0.72	2.06
7	19.4	0.994	-2.65	2.06
8	19.2	1.002	-1.88	2.06
9	19.0	1.001	-1.11	2.06
10	18.4	1.034	+1.24	2.05
E'' = -215.74 ± 0.37 mV				
s = -58.67 ± 0.11 mV/pX				
σ_E = 0.28 mV				
r = -0.999997				
1	20.0	0.959	-6.04	2.51
2	19.2	0.990	-3.07	2.50
3	19.0	0.998	-2.30	2.50
4	17.7	1.050	+2.84	2.50
5	18.3	1.025	+0.39	2.50
6	18.5	1.017	-0.39	2.50
7	18.6	1.013	-0.78	2.50
8	18.6	1.013	-0.78	2.50
9	18.8	1.005	-1.57	2.50
10	18.2	1.029	+0.78	2.50

Fortsetzung Tabelle 3

Probe	E [mV]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-4}$	Abweichung vom Sollwert [%]	Rel.Unsicherheit [%]
E'' = -215.95 ± 0.29 mV				
s = -58.66 ± 0.10 mV/pX				
σ_E = 0.23 mV				
r = -0.999998				
1	17.9	1.031	+0.98	2.42
2	17.8	1.036	+1.47	2.42
3	18.6	1.004	-1.67	2.42
4	18.7	1.000	-2.10	2.42
5	19.0	0.988	-3.24	2.42
6	18.9	0.992	-2.86	2.42
7	18.8	0.996	-2.48	2.42
8	18.6	1.004	-1.67	2.42
9	18.2	1.019	-0.20	2.42
10	17.8	1.036	+1.47	2.42

Nutzt man den gesamten Eichbereich aus, so liegt die Unsicherheit der Analysenergebnisse trotz der in diesem Fall recht genauen Bestimmung der Elektrodenparameter (E'': ± 0.30 mV, s: ± 0.1 mV/pX) zwischen 1.6 % und 2.5 %. Erwartungsgemäß steigt der Fehler (siehe Tabelle 2) mit abnehmender Analysenkonzentration.

Das zweite Anwendungsbeispiel soll den direkten Zusammenhang zwischen der Genauigkeit der Potentialdifferenzmessung und der sich daraus ergebenden Analysengenauigkeit verdeutlichen.

Die Potentialdifferenzmessung für die in Tabelle 4 enthaltenen Eichdaten einer bleisensitiven Elektrode (siehe auch Abbildung 3) erfolgte mit einem Meßgerät, dessen Auflösegenauigkeit (AL) ca. 0.1 mV beträgt. In Tabelle 5 sind die Analysenergebnisse aufgeführt, die mit diesem Meßgerät und den Eichdaten aus Tabelle 4 erhalten wurden.

Tabelle 4: Eichung einer bleisensitiven Elektrode und Ergebnisse mit Fehlerangabe (AL: ± 0.1 mV)

Meßpunkt	Konzentration [mol/l]	E gem. [mV]	E gem. - E ausgegl. [mV]
1	$1.000 \cdot 10^{-6}$	-226.4	0.18
2	$1.000 \cdot 10^{-4}$	-170.2	-0.12
3	$1.000 \cdot 10^{-3}$	-142.0	-0.17
4	$1.000 \cdot 10^{-2}$	-113.8	-0.22
5	$1.000 \cdot 10^{-1}$	-85.0	0.33

$E'' = -57.08 \pm 0.26$ mV

$s = 28.25 \pm 0.07$ mV/pX

$\sigma_E = 0.24$ mV

$r = 0.999990$

Tabelle 5: Konzentrationsbestimmung von Bleiionen über Eichgeraden-Auswertung; Eichdaten: Tabelle 4, AL: ± 0.1 mV

Probe	E [mV]	CA [mol/l]	Abweichung vom Sollwert [%]	Rel.Unsicherheit [%]
1	-85.4	$9.941 \cdot 10^{-2}$	-0.59	2.97
2	-85.3	$1.002 \cdot 10^{-1}$	+0.20	2.97
3	-85.6	$9.780 \cdot 10^{-2}$	-2.20	2.97
4	-85.1	$1.019 \cdot 10^{-1}$	+1.19	2.97
5	-84.8	$1.044 \cdot 10^{-1}$	+4.44	2.97
6	-141.8	$1.002 \cdot 10^{-3}$	+0.25	3.41
7	-142.0	$9.862 \cdot 10^{-4}$	-1.38	3.41
8	-142.6	$9.392 \cdot 10^{-4}$	-6.08	3.42
9	-142.3	$9.624 \cdot 10^{-4}$	-3.76	3.41
10	-142.0	$9.862 \cdot 10^{-4}$	-1.38	3.41
11	-226.3	$1.023 \cdot 10^{-6}$	+2.21	4.58
12	-225.9	$1.057 \cdot 10^{-6}$	+5.70	4.57
13	-225.9	$1.057 \cdot 10^{-6}$	+5.70	4.57
14	-226.0	$1.049 \cdot 10^{-6}$	-4.90	4.58
15	-226.5	$1.007 \cdot 10^{-6}$	+0.70	4.58
16	-85.5	$9.860 \cdot 10^{-2}$	-1.40	2.97
17	-113.5	$1.006 \cdot 10^{-2}$	+0.60	3.14
18	-170.2	$9.904 \cdot 10^{-5}$	-0.96	3.75
19	-226.0	$1.049 \cdot 10^{-6}$	+4.90	4.58
20	-169.0	$1.092 \cdot 10^{-4}$	+9.20	3.73

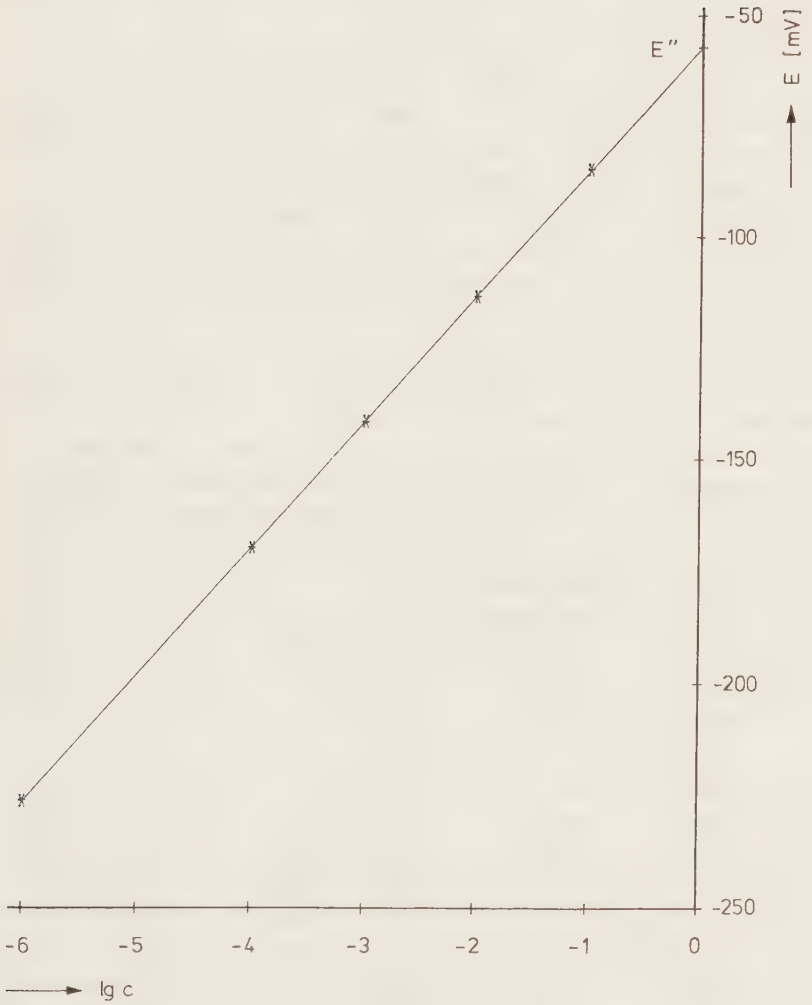


Abb. 3: Eichkurve einer bleisensitiven Elektrode; Eichdaten: Tabelle 4, AL: + 0.1 mV

In Tabelle 6 sind Eichdaten derselben bleisensitiven Elektrode enthalten, jedoch wurde zur Potentialdifferenzmessung ein Meßgerät benutzt, dessen Auflösegenauigkeit etwa 0.5 mV beträgt (siehe auch Abbildung 4). Tabelle 7 zeigt die dazugehörigen Analysenergebnisse.

Auch bei diesem Anwendungsbeispiel - Bleibestimmungen mit verschiedenen Gerätekombinationen - kann man trotz jeweils nur 5 gleichartiger Vorlagekonzentrationen die Übereinstimmung zwischen experimenteller und errechneter Standardabweichung im Analysenergebnis (siehe die Tabellen 5 und 7) erkennen. Der im Vergleich zu den Fluoridbestimmungen bei gleicher Meßgenauigkeit mehr als doppelt so große Analysenfehler (siehe die Tabellen 2 und 5) ist eine Folge der bei Bleibestimmungen nur etwa halb so großen Elektrodensteilheit s, die durch die Ladungszahl +2 der Bleiionen bedingt ist.

Betrachtet man die Ergebnisse beider sich nur in der Meßgenauigkeit unterscheidender Bleibestimmungen, so zeigt sich klar (vergleiche die Tabellen 4 und 5 mit den Tabellen 6 und 7), daß die Zunahme von Meßfehlern - über steigende Fehler in der Bestimmung der Elektrodenparameter E'' und s - sich unmittelbar in größeren Analysenfehlern wiederspiegelt. Da bei modernen pH-Metern die höchste erreichbare Meßgenauigkeit bei ± 0.1 mV liegt, sind Bleibestimmungen mit ionensensitiven Elektroden über Eichgeraden-Auswertung maximal mit einer Genauigkeit von 3 % bis 6 % möglich. Ein großer Teil der kommerziell erhältlichen Meßgeräte bietet jedoch nur eine Auflösegenauigkeit von 0.5 mV, so daß in diesem Fall der Analysenfehler schon zwischen 8 % und 15 % liegt.

Zusammenfassend kann man sagen, daß mit Hilfe der hier vorgestellten Fehlerfortpflanzungsrechnung schnell und präzise die sonst schwer abschätzbaren Analysenfehler bei Konzentrationsbestimmungen über Eichgeraden-Auswertung angegeben werden können. Zusätzlich erhält man über die dabei direkt aus den Meßdaten ermittelte Standardabweichung σ_E - sie sollte in etwa mit der Auflösegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes übereinstimmen - wertvolle Hinweise auf eventuelle Störungen während des Eichvorgangs (Potentialdriften, ungenügende Selektivität, usw.). Inbesondere bei voll automatisierten Meßplätzen ist die Größe der Standardabweichung σ_E ein sinnvolles Kriterium, um Fehlmessungen zu erkennen. Im Gegensatz dazu hat der Korrelationskoeffizient eine wesentlich geringere Aussagekraft. Ebensowenig lassen sich aus einer graphischen Darstellung der Eichkurve (vergleiche

Tabelle 6: Eichung einer bleisensitiven Elektrode und Ergebnisse mit Fehlerangabe (AL: ± 0.5 mV)

Meßpunkt	Konzentration [mol/l]	E gem. [mV]	E gem. - E ausgegl. [mV]
1	$1.000 \cdot 10^{-6}$	-225.5	0.08
2	$1.000 \cdot 10^{-4}$	-169.0	0.59
3	$1.000 \cdot 10^{-3}$	-142.5	-0.90
4	$1.000 \cdot 10^{-2}$	-114.0	-0.39
5	$1.000 \cdot 10^{-1}$	-85.0	0.61

$E'' = -57.62 \pm 0.71$ mV

$s = 27.99 \pm 0.20$ mV/pX

$\sigma_E = 0.65$ mV

$r = 0.999927$

Tabelle 7: Konzentrationsbestimmung von Bleiionen über Eichgeraden-Auswertung; Eichdaten: Tabelle 6, AL: ± 0.5 mV

Probe	E [mV]	CA [mol/l]	Abweichung vom Sollwert [%]	Rel. Unsicherheit [%]
1	-85.0	$1.052 \cdot 10^{-1}$	+5.20	8.09
2	-84.5	$1.096 \cdot 10^{-1}$	+9.60	8.08
3	-84.5	$1.096 \cdot 10^{-1}$	+9.60	8.08
4	-85.5	$1.009 \cdot 10^{-1}$	+0.90	8.09
5	-86.0	$9.688 \cdot 10^{-2}$	-3.12	8.10
6	-142.0	$9.677 \cdot 10^{-4}$	-3.33	9.30
7	-143.0	$8.913 \cdot 10^{-4}$	-10.87	9.33
8	-142.5	$9.287 \cdot 10^{-4}$	-7.13	9.31
9	-142.5	$9.287 \cdot 10^{-4}$	-7.13	9.31
10	-141.0	$1.050 \cdot 10^{-3}$	-4.97	9.31
11	-226.0	$9.661 \cdot 10^{-7}$	-3.39	12.51
12	-225.5	$1.049 \cdot 10^{-6}$	+4.90	12.47
13	-225.0	$1.007 \cdot 10^{-6}$	+0.70	12.49
14	-225.0	$1.049 \cdot 10^{-6}$	+4.90	12.47
15	-225.5	$1.049 \cdot 10^{-6}$	+4.90	12.47
16	-227.0	$8.898 \cdot 10^{-7}$	-11.02	12.56
17	-169.0	$1.050 \cdot 10^{-4}$	+5.00	10.19
18	-170.0	$9.672 \cdot 10^{-5}$	-3.28	10.23
19	-84.0	$1.142 \cdot 10^{-1}$	+14.20	8.08
20	-115.0	$8.918 \cdot 10^{-3}$	-10.82	8.59

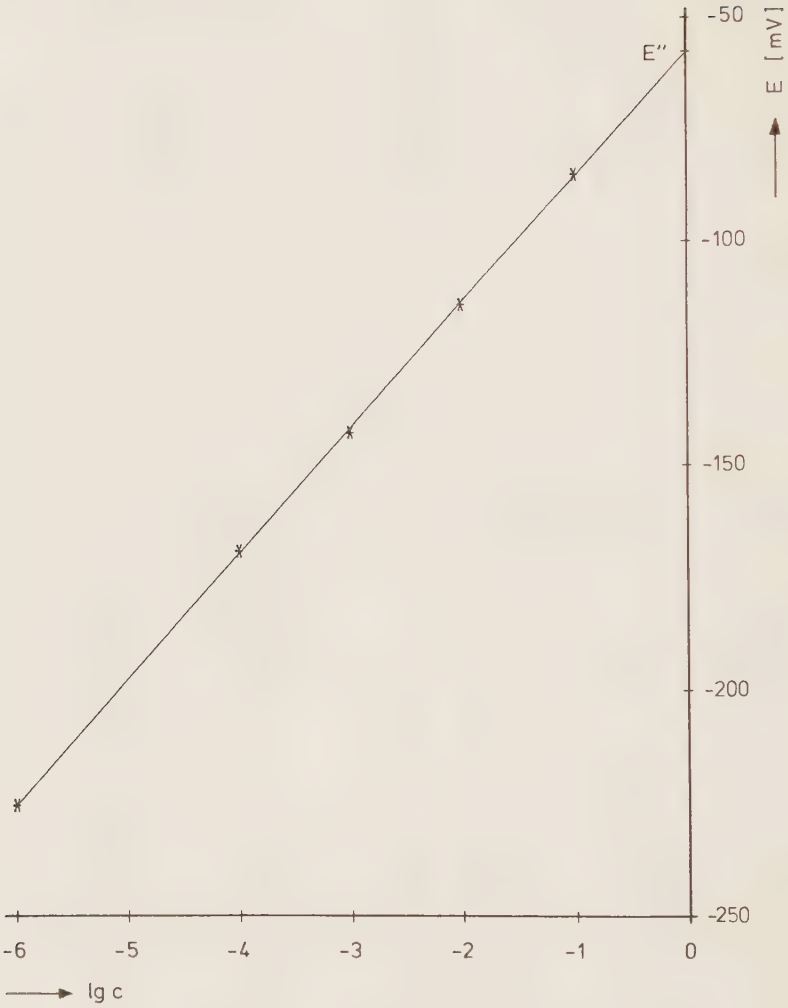


Abb. 4: Eichkurve einer bleisensitiven Elektrode; Eichdaten: Tabelle 6, AL: ± 0.5 mV

die Abbildungen 1, 3 und 4) Rückschlüsse auf die erreichte Genauigkeit ziehen!

3.2 Einfache Standardzumischmethode

3.2.1 Skizzierung der Methode und ihre Auswertung

Zur Konzentrationsbestimmung mit ionensensitiven Elektroden verwendet man oftmals auch die Standardzumischmethode.

Bei der einfachen Standardzumischmethode (einfacher Eichzusatz) werden lediglich zwei Meßpunkte zur Auswertung herangezogen; nämlich die Potentialdifferenz E_1 der Analysenlösung selbst, und die Potentialdifferenz E_2 nach Zugabe einer definierten Konzentration des zu messenden Ions.

Unter der Voraussetzung, daß auch hier bei konstanter Ionenstärke gearbeitet wird, geben die Gleichungen (21) und (22) den Zusammenhang zwischen der jeweils gemessenen Potentialdifferenz und der Konzentration des potentialbestimmenden Ions an.

$$E_1 = E'' + s \lg CA \tag{21}$$

$$E_2 = E'' + s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{VA + VR} \tag{22}$$

Die sich aus Kombination von (21) und (22) ergebende Gleichung kann explizit nach CA - der gesuchten Analysenkonzentration - aufgelöst werden (23).

$$CA = \frac{CR\ VR}{(VA + VR)\ 10 \uparrow (\frac{E_2 - E_1}{s}) - VA} \tag{23}$$

Das unbekannte komplexe Standardpotential E'' ist durch die Differenzbildung der beiden Potentialwerte eliminiert. Potentialdriften machen sich daher im Analysenergebnis wenig bemerkbar. Allerdings enthält Gleichung (23) neben den bekannten Größen (E_2, E_1, CR, VA und VR) noch die Elektrodensteilheit s; diese muß zuvor über eine Elektrodeneichung (siehe Kapitel 3.1) bestimmt werden.

3.2.2 Fehlerbetrachtung

Geht man zur Fehlerbetrachtung wieder von dem allgemeinen Ansatz (14) aus, so gilt für die hier zu untersuchende Funktion (23) die Gleichung (24).

$$\sigma_f^2 = \Sigma\, \sigma_p^2 \left(\frac{\partial f}{\partial p}\right)^2 \tag{14}$$

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_{E_1}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E_1}\right)^2 + \sigma_{E_2}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E_2}\right)^2 + \sigma_s^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial s}\right)^2 + \sigma_{VA}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial VA}\right)^2 + \sigma_{VR}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial VR}\right)^2 + \sigma_{CR}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial CR}\right)^2 \tag{24}$$

Die Fehler in Volumendosierung und Einwaage der Standardlösung sind bei Verwendung moderner Dosiergeräte und Waagen sehr gering, so daß ihr Anteil am Gesamtfehler σ_{CA} vernachlässigbar klein ist. Gleichung (24) kann daher durch (25), bzw. mit der Annahme (26) durch (27) ersetzt werden.

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_{E_1}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E_1}\right)^2 + \sigma_{E_2}^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial E_2}\right)^2 + \sigma_s^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial s}\right)^2 \tag{25}$$

$$\sigma_{E_1}^2 = \sigma_{E_2}^2 \stackrel{!}{=} \sigma_E^2 \tag{26}$$

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_E^2 \left[\left(\frac{\partial CA}{\partial E_1}\right)^2 + \left(\frac{\partial CA}{\partial E_2}\right)^2 \right] + \sigma_s^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial s}\right)^2 \tag{27}$$

Mit Gleichung (23) und den partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial CA}{\partial E_1} = \frac{CR\ VR\ (VA + VR)\ \frac{\ln 10}{s}\ 10\uparrow\left(\frac{E_2 - E_1}{s}\right)}{\left[(VA + VR)\ 10\uparrow\left(\frac{E_2 - E_1}{s}\right) - VA\right]^2}$$

$$\frac{\partial CA}{\partial E_2} = -\frac{\partial CA}{\partial E_1}$$

$$\frac{\partial CA}{\partial s} = \frac{CR\ VR\ (VA + VR)\ (E_2 - E_1)\ \frac{\ln 10}{s^2}\ 10\uparrow\left(\frac{E_2 - E_1}{s}\right)}{\left[(VA + VR)\ 10\uparrow\left(\frac{E_2 - E_1}{s}\right) - VA\right]^2}$$

ergibt sich gemäß (27) für den Analysenfehler σ_{CA} die Beziehung (28).

$$\sigma_{CA} = CA \ln 10 \frac{CA\ VA + CR\ VR}{s\ CR\ VR} \sqrt{2\sigma_E^2 + \sigma_s^2 \left(\frac{E_2 - E_1}{s}\right)^2} \qquad (28)$$

Mit Hilfe dieser Gleichung läßt sich nun schnell und einfach der jeweilige Analysenfehler einer Konzentrationsbestimmung nach der einfachen Standardzumischmethode berechnen bzw. abschätzen. Die dazu benötigten Fehlerterme σ_E und σ_s können jedoch nicht direkt aus den beiden hier anfallenden Meßdaten E_1 und E_2 gewonnen werden, sondern sie müssen aus einer vorangegangenen Elektrodeneichung ermittelt oder aus Erfahrungswerten abgeschätzt werden. Der so errechnete Analysenfehler kann nicht zum Erkennen von einzelnen Fehlmessungen herangezogen werden, sondern er gibt lediglich an, welche Unsicherheit mit den "angenommenen" Fehlertermen σ_E und σ_s dem Analysenergebnis zugewiesen werden muß.

Betrachtet man die Fehlergleichung (28) genauer, so ist klar ersichtlich, daß der Analysenfehler σ_{CA} nicht nur von den beiden Fehlertermen σ_E und σ_s abhängt, sondern ebenso von Konzentration und Volumen der zudosierten Standardlösung. Um diese Abhängigkeit besser zu übersehen, sind in den Gleichungen (29) und (30) die entsprechenden Teilfehler $\sigma_{CA,E}$ und $\sigma_{CA,s}$ formuliert, aus denen sich der Gesamt-Analysenfehler σ_{CA} (28) gemäß (14) additiv zusammensetzt.

$$\sigma_{CA,E} = \sigma_E\ CA \ln 10 \frac{CA\ VA + CR\ VR}{s\ CR\ VR} \sqrt{2} \qquad (29)$$

$$\sigma_{CA,s} = \sigma_s\ CA \ln 10 \frac{CA\ VA + CR\ VR}{s\ CR\ VR} \cdot \frac{E_2 - E_1}{s}$$

bzw. (30)

$$\sigma_{CA,s} = \sigma_s\ CA \ln 10 \frac{CA\ VA + CR\ VR}{s\ CR\ VR} \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{(VA + VR)\ CA}$$

Aufgrund dessen, daß $\sigma_{CA,E}$ mit wachsendem Zusatz an Standardlösung (CR · VR) fällt, während gleichzeitig $\sigma_{CA,s}$ steigt, vermutet man, daß der letztlich interessierende Gesamtfehler σ_{CA} bei gegebenen experimentellen Bedingungen (CA, VA, σ_E, σ_s) in Abhängigkeit von CR und VR ein

Minimum aufweist. Daher soll im Folgenden der Verlauf der Fehlerfunktion (28) genauer untersucht werden; vor allem mit dem Ziel, das Funktionsminimum so zu definieren, daß über eine einfache Beziehung ausgehend von den jeweiligen experimentellen Bedingungen die jeweils optimale Zusammensetzung des Standards (CR, VR) ermittelt werden kann.

Allgemein ist das Minimum einer Funktion durch die Nullstellen der ersten partiellen Ableitungen nach allen variablen Größen und der Sicherstellung, daß die zweiten partiellen Ableitungen an dieser Stelle größer als Null sind, gegeben. Dieser Weg führte für die hier interessierende Fehlerfunktion (28) jedoch nicht zu einer Lösung, da die Bedingungsgleichungen zur Berechnung des Extremums (siehe die Gleichungen (31) bis (34)) nicht explizit oder nur mit großem mathematischem Aufwand nach den gesuchten Größen (CR, VR) auflösbar sind. Damit ist die Angabe eines geschlossenen, allgemein gültigen Ausdrucks zur Charakterisierung des Minimums nicht möglich.

$$\frac{\partial \sigma_{CA}}{\partial CR} = 0 \tag{31}$$

$$\frac{\partial \sigma_{CA}}{\partial VR} = 0 \tag{32}$$

$$0 = \sigma_s^2 \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{(VA + VR)\ CA} - \frac{CA\ VA}{CR\ VR} \ln 10 \left[2\,\sigma_E^2 + \sigma_s^2 \left(\lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{(VA + VR)\ CA}\right)^2 \right] \tag{33}$$

$$0 = \sigma_s^2 \frac{CR - CA}{VA + VR} \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{(VA + VR)\ CA} - \frac{CR}{VA} \ln 10 \cdot \left[2\,\sigma_E^2 + \sigma_s^2 \left(\lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{(VA + VR)\ CA}\right)^2 \right] \tag{34}$$

Reduziert man die Funktion zweier Variablen auf ein zweidimensionales Problem, d. h. betrachtet man die Fehlerfunktion (28) für jeweils verschiedene, aber konstante Zugabevolumen VR in Abhängigkeit von der Konzentration des Standards CR, so erhält man Kurvenscharen, wie sie in

den Abbildungen 5 und 6 dargestellt sind.

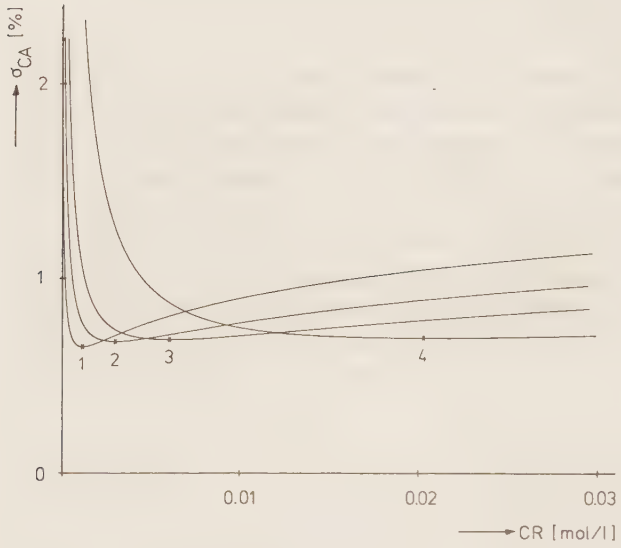


Abb. 5: Verlauf der Fehlerfunktion (28) bei unterschiedlichen VR in Abhängigkeit von CR (CA = 10^{-4} mol/l, VA = 100 ml, σ_E = 0.07 mV, σ_S = 0.15 mV/pX):

1: VR = 25.0 ml
2: VR = 10.0 ml
3: VR = 5.0 ml
4: VR = 1.5 ml

Wie man aus diesen Abbildungen sieht, gilt allgemein, daß der durch die Meßfehler (σ_E, σ_S) hervorgerufene Analysenfehler σ_{CA} mit steigender Konzentration CR bis zu einem Minimum stark abfällt, danach aber nur noch relativ langsam wieder ansteigt. Mit steigendem Zugabevolumen VR fällt die dem Funktionsminimum entsprechende Konzentration CR_{min}, was den Erwartungen entspricht.

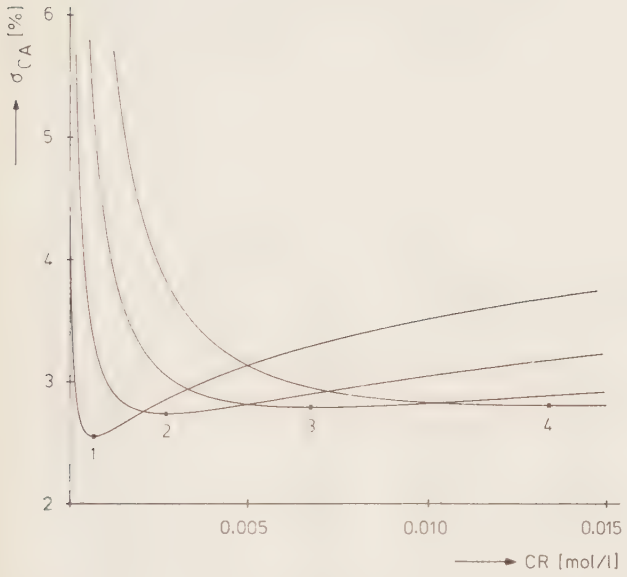


Abb. 6: Verlauf der Fehlerfunktion (28) bei unterschiedlichen VR in Abhängigkeit von CR (CA = 10^{-3} mol/l, VA = 25 ml, σ_E = 0.35 mV, σ_s = 0.45 mV/pX):

1: VR = 20.0 ml
2: VR = 5.0 ml
3: VR = 2.0 ml
4: VR = 1.0 ml

Um die Lage der einzelnen Minima quantitativ zu erfassen, sind in Tabelle 8 für verschiedene Analysenvorlagen, verschiedene Meßfehler und unterschiedliche Zugabevolumina VR die dem jeweiligen Funktionsminimum entsprechenden Wertepaare CR_{min} und $\sigma_{CA,min}$ tabelliert; in den Spalten 4 und 5 sind zusätzlich das jeweilige Verhältnis von VR zu VA und ein - zunächst willkürlich erscheinender - Quotient Q (35) angegeben.

$$Q = \frac{CR_{min}\ VR}{CA\ VA} \tag{35}$$

Tabelle 8: Einfacher Eichzusatz: Beziehungen zwischen VR, CR_{min} und dem zugehörigen Analysenfehler $\sigma_{CA,min}$ bei verschiedenen experimentellen Bedingungen

a) $CA = 10^{-4}$ mol/l
$VA = 100$ ml
$\sigma_E = 0.07$ mV
$\sigma_S = 0.15$ mV/pX
$(\sigma_E/\sigma_S = 0.47)$

VR [ml]	CR_{min} [mol/l]	$\sigma_{CA,min}$ [%]	$\frac{VR}{VA}$	Q
1.0	$3.052 \cdot 10^{-2}$	0.693	0.010	3.05
5.0	$6.120 \cdot 10^{-3}$	0.684	0.050	3.06
10.0	$3.073 \cdot 10^{-3}$	0.674	0.100	3.07
15.0	$2.059 \cdot 10^{-3}$	0.664	0.150	3.09
20.0	$1.554 \cdot 10^{-3}$	0.655	0.200	3.11
25.0	$1.251 \cdot 10^{-3}$	0.647	0.250	3.13
30.0	$1.050 \cdot 10^{-3}$	0.639	0.300	3.15
35.0	$9.070 \cdot 10^{-4}$	0.631	0.350	3.17
40.0	$8.001 \cdot 10^{-4}$	0.624	0.400	3.20
45.0	$7.173 \cdot 10^{-4}$	0.617	0.450	3.23
50.0	$6.514 \cdot 10^{-4}$	0.611	0.500	3.26
55.0	$5.977 \cdot 10^{-4}$	0.605	0.550	3.29
60.0	$5.531 \cdot 10^{-4}$	0.599	0.600	3.32
65.0	$5.156 \cdot 10^{-4}$	0.593	0.650	3.35
70.0	$4.835 \cdot 10^{-4}$	0.588	0.700	3.38

b) $CA = 10^{-3}$ mol/l
$VA = 50$ ml
$\sigma_E = 0.07$ mV
$\sigma_S = 0.15$ mV/pX
$(\sigma_E/\sigma_S = 0.47)$

VR [ml]	CR_{min} [mol/l]	$\sigma_{CA,min}$ [%]	$\frac{VR}{VA}$	Q
1.0	$1.527 \cdot 10^{-1}$	0.691	0.020	3.05
5.0	$3.073 \cdot 10^{-2}$	0.674	0.100	3.07
10.0	$1.554 \cdot 10^{-2}$	0.655	0.200	3.11
15.0	$1.050 \cdot 10^{-3}$	0.639	0.300	3.15
20.0	$8.001 \cdot 10^{-3}$	0.624	0.400	3.20
25.0	$6.514 \cdot 10^{-3}$	0.611	0.500	3.26
30.0	$5.531 \cdot 10^{-3}$	0.599	0.600	3.32
35.0	$4.835 \cdot 10^{-3}$	0.588	0.700	3.38
40.0	$4.318 \cdot 10^{-3}$	0.578	0.800	3.45
45.0	$3.920 \cdot 10^{-3}$	0.570	0.900	3.53
50.0	$3.604 \cdot 10^{-3}$	0.561	1.000	3.60
55.0	$3.347 \cdot 10^{-3}$	0.554	1.100	3.68
60.0	$3.135 \cdot 10^{-3}$	0.547	1.200	3.76
65.0	$2.957 \cdot 10^{-3}$	0.541	1.300	3.84
70.0	$2.806 \cdot 10^{-3}$	0.535	1.400	3.93

Fortsetzung Tabelle 8

c) $CA = 10^{-3}$ mol/l

VA = 25 ml

$\sigma_E = 0.35$ mV

$\sigma_s = 0.45$ mV/pX

$(\sigma_E/\sigma_s = 0.78)$

VR [ml]	CR_{min} [mol/l]	$\sigma_{CA,min}$ [%]	$\frac{VR}{VA}$	Q
1.0	$1.339 \cdot 10^{-2}$	2.810	0.040	5.35
5.0	$2.744 \cdot 10^{-3}$	2.737	0.200	5.49
10.0	$1.418 \cdot 10^{-3}$	2.662	0.400	5.67
15.0	$9.770 \cdot 10^{-4}$	2.601	0.600	5.86
20.0	$7.575 \cdot 10^{-4}$	2.550	0.800	6.06
25.0	$6.263 \cdot 10^{-4}$	2.507	1.000	6.26
30.0	$5.392 \cdot 10^{-4}$	2.470	1.200	6.47
35.0	$4.770 \cdot 10^{-4}$	2.437	1.400	6.68
40.0	$4.306 \cdot 10^{-4}$	2.409	1.600	6.89
45.0	$3.945 \cdot 10^{-4}$	2.383	1.800	7.10
50.0	$3.656 \cdot 10^{-4}$	2.361	2.000	7.31
55.0	$3.421 \cdot 10^{-4}$	2.340	2.200	7.53
60.0	$3.225 \cdot 10^{-4}$	2.322	2.400	7.74
65.0	$3.059 \cdot 10^{-4}$	2.305	2.600	7.95
70.0	$2.916 \cdot 10^{-4}$	2.289	2.800	8.17

Die Analyse der Tabelle 8 zeigt sofort, daß der - zur Berechnung des jeweils optimalen Standardzusatzes gedachte - Quotient Q deutlichen, systematischen Änderungen unterliegt. Wie dies auch die unten angegebene Gleichung beschreibt, hängt die Größe von Q in erster Linie vom Verhältnis der beiden Fehlerterme σ_E und σ_s und zusätzlich vom Verhältnis VR zu VA ab.

$$\frac{2\sigma_E^2}{\sigma_s^2} = \frac{Q}{\ln 10} \lg\left(\frac{Q + 1}{1 + VR/VA}\right) - \left[\lg\left(\frac{Q + 1}{1 + VR/VA}\right)\right]^2$$

Da jedoch die Fehlerfunktion (28) - besonders bei relativ kleinen Zugabevolumina - nur noch geringfügig ansteigt (siehe die Abbildungen 5 und 6), kommt es für die Praxis nicht so sehr darauf an, genau die dem Funk-

tionsminimum entsprechende Konzentration CR_{min} zu kennen, sondern es muß lediglich sichergestellt sein, daß die gewählte Standardkonzentration CR nicht kleiner als CR_{min} ist. Daher lassen sich ausgehend von Tabelle 9,

Tabelle 9: Einfacher Eichzusatz: Einfluß von σ_E/σ_s und VR/VA auf den Quotienten Q

$\frac{\sigma_E}{\sigma_s}$	Q bei: $\frac{VR}{VA} = 0.1$	$\frac{VR}{VA} = 0.2$	$\frac{VR}{VA} = 0.5$	$\frac{VR}{VA} = 1$
0.3	1.95	1.96	2.05	2.36
0.4	2.62	2.64	2.76	3.09
0.5	3.31	3.35	3.51	3.87
0.7	4.79	4.86	5.11	5.56
1.0	7.27	7.40	7.77	8.40
1.5	12.11	12.32	12.93	13.89
2.0	17.78	18.10	18.97	20.30
2.5	24.28	24.69	25.86	27.58
3.0	31.56	32.09	33.56	35.71

in der Zahlenwerte von Q für verschiedene, experimentell mögliche Bedingungen zusammengestellt sind, die folgenden Beziehungen zur Ermittlung einer jeweils sinnvollen Konzentration des Standards angeben.

$$CR \overset{!}{\geq} \frac{Q\ CA\ VA}{VR}$$

das bedeutet

$$CR \geq \frac{8\ CA\ VA}{VR} \quad \text{für} \quad \sigma_E/\sigma_s \leq 1, \quad VR/VA \leq 0.5$$

$$CR \geq \frac{20\ CA\ VA}{VR} \quad \text{für} \quad 1 < \sigma_E/\sigma_s \leq 2, \quad VR/VA \leq 0.5$$

$$CR \geq \frac{35\ CA\ VA}{VR} \quad \text{für} \quad 2 < \sigma_E/\sigma_s \leq 3, \quad VR/VA \leq 0.5$$

Zusammenfassend kann man sagen: Damit die volle Meßgenauigkeit auch im Analysenergebnis zum Tragen kommt, sollten vor Konzentrationsbestimmungen nach der einfachen Standardzumischmethode die Fehlerterme σ_E und σ_s möglichst genau ermittelt werden, um danach über eine der oben angegebenen Beziehungen die Konzentration des Standards zu bestimmen. Dabei empfiehlt es sich, mit einem eher kleinen Volumeninkrement zu arbeiten (siehe die Abbildungen 5 und 6), da in diesem Fall die Fehlerfunktion im Bereich des Minimums wesentlich flacher verläuft, und eine nur grobe Anpassung der Zugabenkonzentration CR an das jeweilige Analysenproblem geringere Auswirkungen auf die Erhöhung des Analysenfehlers hat.

3.2.3 Anwendungsbeispiele

In diesem Abschnitt sollen zur Bestätigung der oben beschriebenen Fehlerbetrachtung einige praktische Analysenergebnisse, die mit einer chloridsensitiven Elektrode nach der einfachen Standardzumischmethode erhalten wurden, vorgestellt werden.

Die Tabellen 10 bis 12 enthalten Meßdaten, Analysenergebnisse und berechnete Fehlerwerte verschiedener Chloridbestimmungen.

Um die zu vergleichenden Fehlerterme richtig zuzuordnen, muß noch angemerkt werden, daß die experimentell ermittelte Standardabweichung s_{x_i} einer Meßreihe hier dem Teilfehler $\sigma_{CA,E}$ entsprechen muß. Der im Gesamt-Analysenfehler σ_{CA} noch zusätzlich enthaltene Teilfehler $\sigma_{CA,s}$ ist deshalb nicht in s_{x_i} enthalten, weil zur Berechnung der einzelnen Analysenergebnisse jeweils derselbe, zuvor ermittelte wahrscheinlichste Wert der Steilheit s eingesetzt wird, und dieser demzufolge nicht zu Schwankungen der Einzelergebnisse beiträgt. Das so errechnete Ergebnis aber ist trotzdem mit einer zusätzlichen Unsicherheit - je nach σ_s - belastet.

Ein Blick auf die Tabellen 10 bis 12 zeigt sofort, daß die berechnete Standardabweichung $\sigma_{CA,E}$ gut mit dem experimentellen Wert s_{x_i}, der sich jeweils aus einer Meßreihe ergibt, übereinstimmt. Daß auch der berechnete Wert für $\sigma_{CA,s}$ den tatsächlichen, von σ_s hervorgerufenen Fehler richtig

Tabelle 10: Konzentrationsbestimmung von Chlorid über einen einfachen Eichzusatz (AL: ± 0.1 mV)

(CA = 10^{-3} mol/l: Sollwert)

CR = 0.03 mol/l
VR = 15.00 ml
VA = 50.00 ml
s = -57.81 mV/pX *)
σ_E = 0.07 mV *)
σ_s = 0.15 mV/pX *)

Analyse	E_1 [mV]	E_2 [mV]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-3}$	Rel. Unsicherheit [%] $\sigma_{CA,E}$	$\sigma_{CA,s}$	$\sigma_{CA,ges.}$
1	19.1	-32.0	1.006	0.44	0.59	0.73
2	19.3	-31.9	1.001	0.44	0.59	0.73
3	19.1	-31.9	1.010	0.44	0.59	0.73
4	19.3	-31.9	1.001	0.44	0.59	0.73
5	19.6	-31.8	0.992	0.44	0.59	0.73
6	19.6	-31.6	1.001	0.44	0.59	0.73
7	19.6	-31.7	0.997	0.44	0.59	0.73
8	19.4	-31.7	1.006	0.44	0.59	0.73
9	19.3	-31.8	1.006	0.44	0.59	0.73
10	19.6	-31.6	1.001	0.44	0.59	0.73
11	19.6	-31.7	0.997	0.44	0.59	0.73
12	19.7	-31.6	0.997	0.44	0.59	0.73
13	19.6	-31.6	1.001	0.44	0.59	0.73
14	19.2	-32.1	0.997	0.44	0.59	0.73
15	19.3	-31.8	1.006	0.44	0.59	0.73
		$\bar{x}$:	1.001			
		s_{x_i}:	0.47 %			

*) s und σ_s wurden aus einer vorangegangenen Eichung ermittelt; σ_E wurde von der Auflösegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes abgeleitet.

Tabelle 11: Konzentrationsbestimmung von Chlorid über einen einfachen Eichzusatz (AL: ± 0.1 mV)

(CA = 10^{-3} mol/l: Sollwert)

CR = $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l
VR = 1.00 ml
VA = 50.00 ml
s = -57.48 mV/pX *)
σ_E = 0.07 mV *)
σ_s = 0.15 mV/pX *)

Analyse	E_1 [mV]	E_2 [mV]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-3}$	Rel. Unsicherheit [%] $\sigma_{CA,E}$	$\sigma_{CA,s}$	$\sigma_{CA,ges.}$
1	19.1	11.3	1.015	1.40	0.29	1.43
2	19.1	11.4	1.030	1.42	0.29	1.45
3	19.3	11.3	0.987	1.37	0.29	1.41
4	19.6	11.6	0.987	1.37	0.29	1.41
5	19.8	11.9	1.001	1.39	0.29	1.42
6	19.6	11.8	1.015	1.40	0.29	1.43
7	19.3	11.5	1.015	1.40	0.29	1.43
8	19.4	11.4	0.987	1.37	0.29	1.41
9	19.4	11.5	1.001	1.39	0.29	1.42
10	19.3	11.5	1.015	1.40	0.29	1.43
11	19.6	11.8	1.015	1.40	0.29	1.43
12	19.6	11.7	1.001	1.39	0.29	1.42
13	19.7	11.8	1.001	1.39	0.29	1.42
14	19.6	11.8	1.015	1.40	0.29	1.43
15	19.3	11.6	1.030	1.42	0.29	1.45
		$\bar{x}$:	1.007			
		s_{x_i}:	1.39 %			

*) s und σ_s wurden aus einer vorangegangenen Eichung ermittelt; σ_E wurde von der Auflösegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes abgeleitet.

Tabelle 12: Konzentrationsbestimmung von Chlorid über einen einfachen Eichzusatz (AL: ± 1 mV)

(CA = 10^{-3} mol/l: Sollwert)

CR = 0.30 mol/l
VR = 10.00 ml
VA = 100.00 ml
s = -58.21 mV/pX *)
σ_E = 0.70 mV *)
σ_s = 0.35 mV *)

Analyse	E_1 [mV]	E_2 [mV]	CA [mol/l] · 10^{-3}	Rel. Unsicherheit [%] $\sigma_{CA,E}$	$\sigma_{CA,s}$	$\sigma_{CA,ges.}$
1	0.0	-84.5	0.996	4.05	2.07	4.55
2	0.0	-83.0	1.059	4.05	2.04	4.54
3	0.0	-83.5	1.038	4.05	2.06	4.54
4	0.0	-83.5	1.038	4.05	2.06	4.54
5	0.0	-84.0	1.017	4.05	2.07	4.55
6	0.0	-84.0	1.017	4.05	2.07	4.55
7	0.0	-84.5	0.996	4.05	2.07	4.55
8	0.0	-84.5	0.996	4.05	2.07	4.55
9	0.0	-83.5	1.038	4.05	2.06	4.54
10	0.0	-86.0	0.937	4.04	2.11	4.56
11	0.0	-83.5	1.038	4.05	2.06	4.54
12	0.0	-86.5	0.918	4.04	2.11	4.56
13	0.0	-85.5	0.956	4.04	2.10	4.55
14	0.0	-84.5	0.996	4.05	2.07	4.55
15	0.0	-84.5	0.996	4.05	2.07	4.55
		$\bar{x}$:	1.002			
		s_{x_i}:	3.99 %			

*) s und σ_s wurden aus einer vorangegangenen Eichung ermittelt; σ_E wurde von der Auflösegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes abgeleitet.

beschreibt, läßt sich leicht nachprüfen, indem ein Analysenergebnis statt mit dem mittleren, wahrscheinlichsten Wert der Steilheit s einmal mit dem oberen oder unteren Grenzwert dieser Größe ($s \pm \sigma_s$) bestimmt wird. Somit gibt der nach Gleichung (28) berechnete Gesamt-Analysenfehler σ_{CA} korrekt die Unsicherheit an, die dem Analysenergebnis bei der hier gewählten Meß- und Auswertmethode zugewiesen werden muß.

In Tabelle 10 wurde zur Messung der Potentialdifferenz E_2 die Konzentration des Standards und das Volumeninkrement nach den in Kapitel 3.2.2 vorgeschlagenen Beziehungen bestimmt, während in Tabelle 11 das Minimum der Fehlerfunktion (28) nicht berücksichtigt wurde. Beim Vergleich dieser beiden Tabellen sieht man deutlich, daß - bei gleicher Präzision der Meßwerte! - je nach Zusammensetzung des Standards die Analysenergebnisse unterschiedliche Genauigkeiten aufweisen. Die Fehler in den Analysen der Tabelle 11 sind mit 1.4 % immerhin doppelt so groß wie die Fehler in den Analysen der Tabelle 10, für die nur 0.7 % ermittelt wurden.

Dieser geringe Fehler von 0.7 % ist natürlich nur zu erreichen, wenn zur Bestimmung der Potentialdifferenzen ein Meßgerät mit hoher Auflösegenauigkeit (hier 0.1 mV) verwendet wird. Beträgt die Auflösegenauigkeit des verwendeten Meßgerätes - wie in der Meßreihe der Tabelle 12 - nur etwa 1 mV, so ist der minimal erreichbare Analysenfehler (ca. 4.5 %) schon deutlich höher anzusetzen. Wird hier die Anpassung der Zusammensetzung des Standards an das Analysenproblem vernachlässigt, können leicht Fehlerwerte von mehr als 10 % auftreten.

Da es sich bei den diskutierten Chlorid-Analysen nur um die Bestimmung eines Ions mit einfacher Ladung handelt, soll noch kurz angemerkt werden, daß für Ionen mit der Ladungszahl 2 - bei gleichen Randbedingungen - der Analysenfehler jeweils doppelt so groß wird (siehe Fehlergleichung (28)).

3.3 Multiple Standardzumischmethode

3.3.1 Skizzierung der Methode

Bei Konzentrationsbestimmungen nach der einfachen Standardzumischmethode geht jeder Meßfehler bei der Potentialbestimmung unmittelbar in das Ergebnis ein. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, eine Reihe von Meßpunkten aufzunehmen (multipler Eichzusatz) und die gesuchte Konzentration über eine Ausgleichsrechnung zu ermitteln.

Bei dieser Arbeitsweise wird zunächst mit einer geeigneten Meßkette die Potentialdifferenz der Analysenlösung selbst gemessen. Anschließend wird mehrmals eine genau bekannte Menge (Eichzusatz) des zu bestimmenden Ions hinzugegeben und die jeweils zugehörige Potentialdifferenz bestimmt. Unter der Voraussetzung, daß hierbei bei konstanter Ionenstärke gearbeitet wird, gilt der folgende Zusammenhang zwischen Meßkettenpotential E_i und der Konzentration des potentialbestimmenden Ions.

$$E_i = E'' + s \lg \left(\frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right) \qquad (36)$$

Gleichung (36) enthält außer der unbekannten Konzentration CA noch die ebenfalls nicht bekannten Elektrodenparameter E'' und s. Das vorliegende Problem, aus den n Gleichungen der Form (36) die gesuchte Analysenkonzentration zu berechnen, kann entweder durch eine Multiparameter-Ausgleichsrechnung [63] oder - nach geeigneten Umformungen von (36) [64,65] - über einen Geradenausgleich gelöst werden.

3.3.2.1 Auswertung mittels Multiparameter-Ausgleichsverfahren

Dieses von Brand und Rechnitz [63] publizierte Verfahren basiert auf den folgenden Ansätzen:

Ziel der Ausgleichsrechnung ist, die unbekannten Größen CA, E'' und s so zu bestimmen, daß die Fehlerquadratsumme Φ (37) minimal wird.

$$\Phi = \sum_i \left(E_i - E'' - s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right)^2 \stackrel{!}{=} \text{Min.} \qquad (37)$$

Der nun übliche Weg - partielles Differenzieren von (37) nach jeder einzelnen Unbekannten und Nullsetzen - führt noch nicht sofort zu einem explizit lösbaren Gleichungssystem (38).

$$\begin{aligned}
\sum_i \left\{ \left(E_i - E'' - s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right) \cdot \frac{\partial E_i}{\partial E''} \right\} &= 0 \\
\sum_i \left\{ \left(E_i - E'' - s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right) \cdot \frac{\partial E_i}{\partial s} \right\} &= 0 \qquad (38) \\
\sum_i \left\{ \left(E_i - E'' - s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right) \cdot \frac{\partial E_i}{\partial CA} \right\} &= 0
\end{aligned}$$

Ableitungen:

$$\frac{\partial E}{\partial E''} = 1$$

$$\frac{\partial E}{\partial s} = \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR}{VA + VR}$$

$$\frac{\partial E}{\partial CA} = \frac{s}{\ln 10} \cdot \frac{VA}{CA\ VA + CR\ VR}$$

Erst nach Einführung einer Taylor-Reihen-Entwicklung und Abbruch nach dem linearen Glied (siehe Gleichung (39)) wird ein lineares, explizit lösbares Gleichungssystem (40) erzielt.

$$E_{i,ber.} = E'' + s \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i} \qquad (39)$$

$$E_{i,ber.} = E_{i,näh.} + \Delta E'' \frac{\partial E_i}{\partial E''} + \Delta s \frac{\partial E_i}{\partial s} + \Delta CA \frac{\partial E_i}{\partial CA}$$

$$\begin{aligned}
\Delta E'' \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial E''}\right)^2 + \Delta s \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial E''} + \Delta CA \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial E''} &= \sum_i \{(E_i - E_{i,näh.})\frac{\partial E_i}{\partial E''}\} \\
\Delta E'' \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial s} + \Delta s \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial s}\right)^2 + \Delta CA \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial s} &= \sum_i \{(E_i - E_{i,näh.})\frac{\partial E_i}{\partial s}\} \qquad (40a) \\
\Delta E'' \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial CA} + \Delta s \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial CA} + \Delta CA \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial CA}\right)^2 &= \sum_i \{(E_i - E_{i,näh.})\frac{\partial E_i}{\partial CA}\}
\end{aligned}$$

oder in Matrixschreibweise:

$$B\ {}_\Delta P = A^T\ {}_\Delta X \qquad (40b)$$

wobei:

$$B = \begin{vmatrix}
\sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial E''}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial E''} & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial E''} \\
\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial s} & \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial s}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial s} \\
\sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial CA} & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial CA} & \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial CA}\right)^2
\end{vmatrix}$$

$${}_\Delta P = \begin{vmatrix} \Delta E'' \\ \Delta s \\ \Delta CA \end{vmatrix}$$

$$A = \begin{vmatrix} \frac{\partial E_1}{\partial E''} & \frac{\partial E_1}{\partial s} & \frac{\partial E_1}{\partial CA} \\ \frac{\partial E_2}{\partial E''} & \frac{\partial E_2}{\partial s} & \frac{\partial E_2}{\partial CA} \\ \vdots & & \\ \frac{\partial E_n}{\partial E''} & \frac{\partial E_n}{\partial s} & \frac{\partial E_n}{\partial CA} \end{vmatrix}$$

$$\Delta X = \begin{vmatrix} E_1 - E_{1,\text{näh.}} \\ E_2 - E_{2,\text{näh.}} \\ \vdots \\ E_n - E_{n,\text{näh.}} \end{vmatrix}$$

$$A^T \Delta X = \begin{vmatrix} \sum_i \{(E_i - E_{i,\text{näh.}}) \frac{\partial E_i}{\partial E''}\} \\ \sum_i \{(E_i - E_{i,\text{näh.}}) \frac{\partial E_i}{\partial s}\} \\ \sum_i \{(E_i - E_{i,\text{näh.}}) \frac{\partial E_i}{\partial CA}\} \end{vmatrix}$$

$$A^T A = B$$

Die Lösung (41) dieses Gleichungssystems liefert jedoch nicht direkt die eigentlich gesuchten Parameter CA, E'' und s, sondern die wahrscheinlichsten Werte der Koeffizienten ΔE'', Δs und ΔCA; diese geben an, um welchen Betrag die in (40) verwendeten Näherungswerte für CA, E'' und s (zur Berechnung der einzelnen partiellen Ableitungen und des Ausdrucks $E_{i,näh.}$) gemäß den Gleichungen (42) bis (44) korrigiert werden müssen.

$$\Delta P = B^{-1} A^{T} \Delta X \tag{41}$$

$$E''_{it,neu} = E''_{it,alt} + \Delta E'' \tag{42}$$

$$s_{it,neu} = s_{it,alt} + \Delta s \tag{43}$$

$$CA_{it,neu} = CA_{it,alt} + \Delta CA \tag{44}$$

Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis die nach Gleichung (41) anfallenden Δ-Werte eine vorgegebene Genauigkeitsgrenze unterschreiten oder bis die Fehlerquadratsumme nach Gleichung (37) minimal ist.

Die am Beginn der iterativen Ausgleichsrechnung notwendigen Anfangsnäherungen ergeben sich aus den ersten beiden Meßwerten nach den folgenden Gleichungen:

$$s_{näh.} = \frac{59.16}{z}\,,$$ wobei z die Ladung des zu bestimmenden Ions bezeichnet.

$$CA_{näh.} = \frac{CR\ VR_2}{(VA + VR)\ 10\uparrow(\frac{E_2 - E_1}{s_{näh.}}) - VA}$$

$$E''_{näh.} = E_1 - s_{näh.} \cdot \lg \frac{CA_{näh.} VA + CR\ VR_1}{VA + VR_1}$$

$$E_{i,näh.} = E''_{näh.} + s_{näh.} \cdot \lg \frac{CA_{näh.} VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}$$

Dieses Verfahren konvergiert im allgemeinen sehr schnell, da die eingesetzten Anfangsnäherungen schon recht gut mit den gesuchten Größen übereinstimmen.

Der Rechenaufwand zur Bestimmung der Analysenkonzentration CA ist bei diesem Multiparameter-Ausgleich natürlich höher - nicht zuletzt, weil eine Vielzahl von Meßpunkten zur Auswertung herangezogen wird - als bei den zuvor beschriebenen Analysenverfahren. Ein großer Vorteil aber ist, daß die Elektrodenparameter E'' und s nicht bekannt zu sein brauchen, denn gerade wenn in komplex zusammengesetzten Medien (Milch, Blutplasma, etc.) gemessen werden soll, ist eine Übernahme der Elektrodenparameter, die zuvor in reinen wäßrigen Lösungen ermittelt worden sind, sehr problematisch.

3.3.2.2 Fehlerbetrachtung

Die Güte dieses doch recht komfortablen Auswerteverfahrens ist natürlich davon abhängig, in welchem Maße sich die unvermeidlichen Meßfehler in der Potentialdifferenz E auf den Lösungsvektor (41) bzw. auf die unbekannten Parameter CA, E'' und s auswirken.

Auf den ersten Blick scheint die Erfassung der Fehler in diesen Parametern wegen des iterativen Rechenganges sehr schwierig. Berücksichtigt man jedoch, daß ausschließlich die numerischen Werte des letzten Iterationsschrittes die Ergebnisse und damit auch deren Fehler bestimmen, so müssen zur Fehlerbetrachtung nur die Größen im letzten Iterationsschritt basierend auf Gleichung (41) herangezogen werden. Die im Folgenden kurz skizzierten Überlegungen [66] führen daher zu der gesuchten Fehlerbeziehung (51):

Man geht davon aus, daß das lineare Gleichungssystem (40) ebenfalls für die nun interessierenden Fehlerbeträge gilt.

$$B\ {}_{\delta}P = A^T\ {}_{\delta}X$$

$${}_{\delta}P = B^{-1}\ A^T\ {}_{\delta}X \qquad (45)$$

wobei:

$$ {}_{\delta}P = \begin{vmatrix} \delta E'' \\ \delta s \\ \delta CA \end{vmatrix} \qquad {}_{\delta}X = \begin{vmatrix} \delta E_1 \\ \delta E_2 \\ \vdots \\ \delta E_n \end{vmatrix} $$

Faßt man ${}^{i}_{\delta}P$ (${}^{i}_{\delta}X$) als die Abweichung des i-ten Ereignis zum wahrscheinlichsten Wert $\bar{P}$ ($\bar{X}$) auf, so gilt unter der Annahme einer unendlich großen Zahl von Beobachtungen Gleichung (46) bzw. (47) zur Beschreibung von σ_P^2 bzw. σ_x^2 ($\equiv \sigma_E^2$).

$$ {}^{i}_{\delta}P = {}^{i}P - \bar{P} $$

$$ {}^{i}_{\delta}X = {}^{i}X - \bar{X} $$

$$ M_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} {}^{i}_{\delta}P \; {}^{i}_{\delta}P^{T} \qquad (46) $$

$$ M_x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} {}^{i}_{\delta}X \; {}^{i}_{\delta}X^{T} \qquad (47) $$

M_p und M_x nehmen dann die folgende Gestalt an,

$$ M_p = \begin{vmatrix} \sigma^2_{E''} & \mathrm{cov}(E'',s) & \mathrm{cov}(E'',CA) \\ \mathrm{cov}(s,E'') & \sigma^2_s & \mathrm{cov}(s,CA) \\ \mathrm{cov}(CA,E'') & \mathrm{cov}(CA,s) & \sigma^2_{CA} \end{vmatrix} $$

$$M_x = \begin{vmatrix} \sigma^2_{E_1} & \mathrm{cov}(E_1,E_2) & \cdots & \mathrm{cov}(E_1,E_n) \\ \mathrm{cov}(E_2,E_1) & \sigma^2_{E_2} & & \vdots \\ \vdots & & \ddots & \\ \mathrm{cov}(E_n,E_1) & \cdots & & \sigma^2_{E_n} \end{vmatrix}$$

denn allgemein gilt

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} {}^{i}\delta x_j \; {}^{i}\delta x_k = \mathrm{cov}(x_j,x_k)$$

und

$$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} {}^{i}\delta x_j \; {}^{i}\delta x_j = \sigma^2_{x_j} \quad .$$

Die Varianz-Kovarianz-Matrix M_p ist symmetrisch gebaut und vom Rang 3; die Elemente der Diagonalen enthalten die Varianzen der gesuchten Parameter ($\sigma^2_{E''}$, σ^2_s und σ^2_{CA}), während die Elemente a_{jk} ($j \neq k$) die Kovarianz *) der möglichen Parameterkombinationen (cov(E'',s), cov(E'',CA) und cov(CA,s)) angeben.

Die Varianz-Kovarianz-Matrix M_x (vom Rang n) ist zunächst analog zu M_p aufgebaut. In den Diagonalelementen steht die Varianz jedes einzelnen Meßwertes, in den anderen Elementen die Kovarianz für jede Meßwertkombination.

---

*) Die Kovarianz ist ebenso wie der Korrelationskoeffizient ein Maß dafür, in welcher Richtung und in welchem Ausmaß zwei Parameter oder zwei abhängige Variable miteinander verknüpft sind. Sind zwei Größen voneinander völlig unabhängig, so ist definitionsgemäß die Kovarianz - und auch der Korrelationskoeffizient - Null.

Da jedoch die gemessenen Potentialdifferenzen E_i voneinander unabhängige Meßgrößen sind, ist die Kovarianz für alle Meßwertkombinationen Null und für M_x gilt (48).

$$M_x = \begin{vmatrix} \sigma^2_{E_1} & & & 0 \\ & \sigma^2_{E_2} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \sigma^2_{E_n} \end{vmatrix} \qquad (48)$$

Mit

$$\sigma^2_{E_1} = \sigma^2_{E_2} = \cdots = \sigma^2_{E_n} \stackrel{!}{=} \sigma^2_E$$

läßt sich die Matrix (48) kurz auch in der Form (49) schreiben, wobei E die Einheitsmatrix bezeichnet.

$$M_x = \sigma^2_E \, E \qquad (49)$$

Werden nun die Gleichungen (46) und (47) mit (45) verknüpft, so ergibt sich zunächst der Ausdruck (50), der in Kombination mit der obigen einfachen Beziehung für M_x (49) sowie nach Umformung und Matrizenmultiplikation zu der gesuchten Fehlerbeziehung (51) führt.

$$M_p = B^{-1} A^T M_x A B^{-1} \qquad (50)$$

$$M_p = \sigma^2_E B^{-1} \qquad (51)$$

Mit Hilfe dieser gefundenen Beziehung (51) lassen sich die Fehler für die zuvor über den Multiparameter-Ausgleich bestimmten Größen (E", s und CA) leicht berechnen: Es muß lediglich die auch schon zur Ausgleichsrechnung

benötigte Inverse der Matrix B - so wie sie aus dem letzten Zyklus der iterativen Rechnung resultiert - mit der skalaren Größe σ_E^2 multipliziert werden. Die Diagonalelemente der Lösungsmatrix geben dann die gesuchten Fehlerterme an.

Aufgrund dessen, daß bei diesem Meßverfahren eine Vielzahl von Meßpunkten vorliegt, braucht die Standardabweichung σ_E^2 nicht geschätzt zu werden, sondern sie kann direkt aus den Meßdaten selbst über die Fehlerquadratsumme (37) - selbstverständlich die des letzten Zyklus - gemäß (52) bestimmt werden.

$$\sigma_E^2 = \frac{\Phi}{n - 3} \tag{52}$$

Damit erhöht sich die Zuverlässigkeit bezüglich der errechneten Fehlerterme wesentlich. Zusätzlich gewinnt der Analytiker ein sinnvolles Kriterium, um Fehlmessungen zu erkennen. Immer dann, wenn der errechnete Wert σ_E wesentlich von der erwarteten Meßgenauigkeit abweicht, sollte die Meßreihe genauer auf systematische Fehler oder Ausreißer untersucht werden.

Natürlich muß auch für die hier resultierende Fehlerbeziehung (51) die Frage gestellt werden, ob die Fehler in den gesuchten Parametern außer von den Meßfehlern σ_E noch zusätzlich von der Wahl des Standards (CR, VR) - als der einzigen experimentell frei wählbaren Größe - beeinflußt werden.

Der Einfachheit halber wird dies zunächst für den hier besonders interessierenden Fehlerterm σ_{CA}^2 untersucht.

Ausgehend von Gleichung (51) und unter Berücksichtigung allgemeiner Regeln zur Matrizeninversion kann man für σ_{CA}^2 auch den folgenden Ausdruck erhalten,

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_E^2 \sum_i \left(\frac{\partial CA}{\partial E_i}\right)^2$$

denn wenn

$$B = \begin{vmatrix} \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial E''}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial E''} & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial E''} \\ \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial s} & \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial s}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial CA}\frac{\partial E_i}{\partial s} \\ \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial E''}\frac{\partial E_i}{\partial CA} & \sum_i \frac{\partial E_i}{\partial s}\frac{\partial E_i}{\partial CA} & \sum_i \left(\frac{\partial E_i}{\partial CA}\right)^2 \end{vmatrix} ,$$

dann ist

$$B^{-1} = \begin{vmatrix} \sum_i \left(\frac{\partial E''}{\partial E_i}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial E''}{\partial E_i}\frac{\partial s}{\partial E_i} & \sum_i \frac{\partial E''}{\partial E_i}\frac{\partial CA}{\partial E_i} \\ \sum_i \frac{\partial s}{\partial E_i}\frac{\partial E''}{\partial E_i} & \sum_i \left(\frac{\partial s}{\partial E_i}\right)^2 & \sum_i \frac{\partial s}{\partial E_i}\frac{\partial CA}{\partial E_i} \\ \sum_i \frac{\partial CA}{\partial E_i}\frac{\partial E''}{\partial E_i} & \sum_i \frac{\partial CA}{\partial E_i}\frac{\partial s}{\partial E_i} & \sum_i \left(\frac{\partial CA}{\partial E_i}\right)^2 \end{vmatrix} .$$

Da jedoch das Basis-Gleichungssystem (38) nicht linear ist, kann für diese Produktsumme kein geschlossener Ausdruck, der zur Extremwertsuche in Abhängigkeit der Standardkonzentration herangezogen werden könnte, angegeben werden. Zur Lösung des Problems bleibt daher nur noch ein indirekter, dem Experiment angelehnter Weg offen.

Nachdem abgesichert war, daß erstens die Fehlerangaben nach (51) gut mit den tatsächlichen Verhältnissen experimenteller Messungen übereinstimmen (siehe Tabelle 13), und daß zweitens die nach Gleichung (36) theoretisch berechneten und mit zufälligen, normalverteilten Fehlern [67] belegten Datensätze experimentelle Messungen ausgezeichnet simulieren (siehe Tabelle 14), wurden solche theoretisch simulierten Daten zur Fehleranalyse herangezogen.

Die Konzentration des Standards CR, das Volumeninkrement VR und auch sonstige Randbedingungen, wie CA, VA, s, σ_E und n, wurden über weite

Tabelle 13: Konzentrationsbestimmung von Chlorid nach einem multiplen Eichzusatz und Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.5 mV) *)

(CA = 10^{-3} mol/l: Sollwert)

VA = 100.00 ml
CR = 0.961 mol/l
Ink. = 0.40 ml
n = 10

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/px]	σ_s [%]	CA [mol/l] · 10^{-3}	σ_{CA} [%]
1	0.27	-171.45	0.46	-57.13	0.82	0.998	2.96
2	0.34	-171.26	0.57	-56.91	1.02	0.977	3.72
3	0.33	-171.84	0.56	-57.26	1.00	0.997	3.62
4	0.34	-171.79	0.56	-57.19	1.01	0.990	3.67
5	0.26	-173.27	0.43	-58.12	0.77	1.044	2.78
6	0.27	-175.88	0.44	-58.81	0.79	1.021	2.85
7	0.35	-171.54	0.59	-57.65	1.06	1.056	3.79
8	0.40	-172.89	0.66	-57.56	1.19	0.990	4.33
9	0.20	-173.08	0.33	-57.78	0.59	1.010	2.12
10	0.19	-173.92	0.32	-58.00	0.57	1.003	2.06
11	0.32	-174.43	0.52	-58.05	0.93	0.987	3.38
12	0.28	-172.93	0.46	-57.70	0.83	1.007	2.99
13	0.41	-173.30	0.67	-57.56	1.20	0.974	4.38
14	0.22	-170.16	0.37	-56.19	0.66	0.936	2.43
15	0.26	-174.76	0.43	-58.53	0.77	1.032	2.76
16	0.37	-172.15	0.61	-57.16	1.10	0.973	4.02
17	0.23	-171.22	0.37	-56.68	0.67	0.952	2.47
18	0.23	-172.38	0.39	-57.30	0.69	0.981	2.52
19	0.22	-176.95	0.36	-59.30	0.64	1.037	2.31
20	0.26	-174.30	0.43	-58.01	0.78	0.988	2.84
$\bar{x}$:	0.29	-172.98	0.48	-57.64	0.85	0.998	3.10
s_{x_i}:		0.98%		1.27%		3.03%	

*) Meßdaten siehe im Anhang, S. 113 (Datenliste 1)

Tabelle 14: Simulation einer Konzentrationsbestimmung nach einem multiplen Eichzusatz und Auswertung über einem Multiparameterausgleich. Die Daten sind nach Gleichung (36) berechnet und mit statistisch, normalverteilten Fehlern belegt. *)

E'' = -172.98 mV
s = 57.64 mV/pX
CA = 10^{-3} mol/l
VA = 100.00 ml
CR = 0.96 mol/l
Ink.= 0.40 ml
n = 10
σ_E = 0.29 mV

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	σ_E [%]	s [mV/px]	σ_s [%]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-3}$	σ_{CA} [%]
1	0.30	-172.65	0.50	-57.36	0.90	0.961	3.29
2	0.27	-173.15	0.45	-57.71	0.81	1.000	2.95
3	0.39	-173.89	0.65	-58.15	1.17	1.027	4.22
4	0.17	-173.05	0.29	-57.70	0.52	1.003	1.88
5	0.33	-174.22	0.54	-58.19	0.97	1.027	3.51
6	0.22	-172.00	0.37	-57.05	0.66	0.968	2.42
7	0.10	-174.28	0.16	-58.43	0.28	1.036	1.02
8	0.45	-174.25	0.75	-58.44	1.33	1.052	4.78
9	0.28	-173.40	0.46	-57.92	0.83	1.019	2.98
10	0.46	-172.92	0.75	-57.52	1.35	0.979	4.93
11	0.26	-172.97	0.43	-57.59	0.76	0.994	2.78
12	0.35	-171.92	0.58	-57.15	1.05	0.999	3.81
13	0.29	-174.37	0.48	-58.48	0.86	1.056	3.07
14	0.29	-173.57	0.48	-57.94	0.86	1.027	3.10
15	0.32	-171.65	0.53	-56.84	0.96	0.961	3.50
16	0.25	-172.24	0.41	-57.24	0.74	0.964	2.70
17	0.24	-173.15	0.39	-57.74	0.70	1.002	2.55
18	0.44	-172.49	0.73	-57.26	1.31	0.966	4.80
19	0.40	-174.13	0.67	-58.31	1.20	1.051	4.29
20	0.21	-172.99	0.36	-57.75	0.64	1.030	2.32
21	0.14	-173.78	0.24	-58.09	0.42	1.014	1.53
22	0.27	-172.66	0.45	-57.41	0.81	0.977	2.95
23	0.24	-172.79	0.40	-57.63	0.72	1.005	2.60
24	0.24	-172.56	0.40	-57.32	0.71	0.978	2.59
25	0.27	-172.35	0.44	-57.30	0.80	0.994	2.90
$\bar{x}$:	0.29	-173.10	0.48	-57.70	0.86	1.004	3.10
s_{x_i}(%):		0.46		0.81		2.96	

*) Daten siehe im Anhang, S. 114 (Datenliste 2)

Bereiche variiert. Für jede Konstellation wurde eine große Zahl von simulierten Daten erstellt und jeweils der daraus resultierende Analysenfehler σ_{CA} ermittelt. Die auf diese Weise erhaltenen Wertepaare sind in Abbildung 7 dargestellt. Auf der Abzisse ist statt der Konzentration des Standards selbst die letztlich aussagekräftigere Größe Q *) aufgetragen.

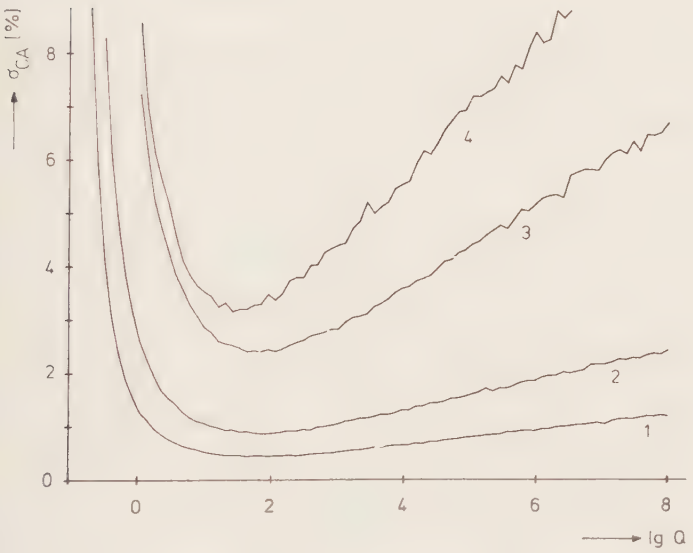


Abb. 7: Abhängigkeit des Analysenfehlers σ_{CA} vom Zusatz an Standardlösung: Multiple Standardzumischmethode, Auswertung mittels Multiparameter-Ausgleich (CA = $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, VA = 100 ml, Ink. = 0.4 ml)

1: s = - 59.16 mV/pX, n = 20, σ_E = 0.07 mV
2: s = - 29.58 mV/pX, n = 20, σ_E = 0.07 mV
3: s = - 59.16 mV/pX, n = 20, σ_E = 0.33 mV
4: s = - 59.16 mV/pX, n = 10, σ_E = 0.33 mV

*)
$$Q = \frac{CR \cdot VR_{max}}{CA \cdot VA}$$

Man sieht sofort, daß auch hier die Wahl des Standards einen entscheidenden Einfluß auf den Analysenfehler hat. Minimale Fehler in der gesuchten Konzentration ergeben sich immer dann, wenn die experimentellen Bedingungen so auf das vorliegende Analysenproblem abgestimmt werden, daß sich für Q ein Wert zwischen 40 und 200 ergibt.

Auch die Standardabweichungen der Parameter E" und s (siehe Abbildung 8) sind bei dem empfohlenen Konzentrationsverhältnis zwischen Vorlage und Standard sehr gering.

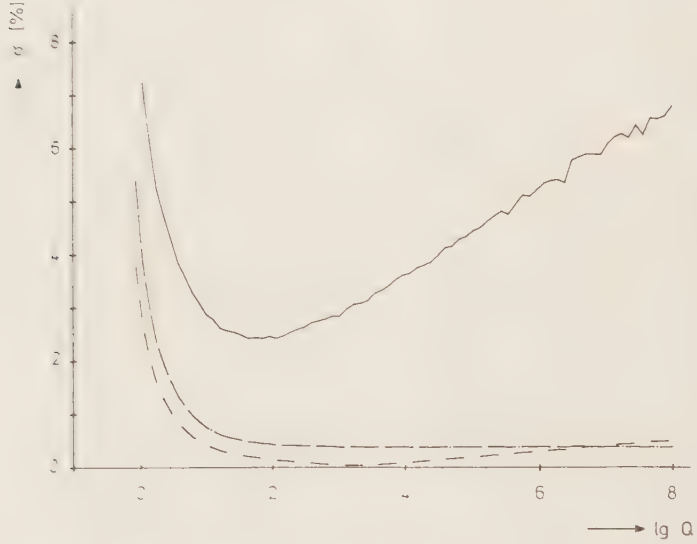


Abb. 8: Abhängigkeit der Analysenfehler $\sigma_{E''}$, σ_s, und σ_{CA} vom Zusatz an Standardlösung: Multiple Standardzumischmethode, Auswertung mittels Multiparameter-Ausgleich (CA = $8 \cdot 10^{-4}$ mol/l, VA = 100 ml, Ink. = 0.4 ml, s = -59.16 mV/pX, E" = -200 mV, n = 20, σ_E = 0.33 mV)
———— : σ_{CA}
– – – – – : σ_s
—·— —· : $\sigma_{E''}$ *)

*) Informativer wäre hier die Angabe des absoluten Fehlerbetrages. Dieser ist unabhängig vom Absolutwert von E", und es ergeben sich, wenn wie hier E" = -200 mV beträgt, extrem kleine prozentuale Fehler.

Dem Analytiker bleibt also bei diesem Auswerteverfahren bei der Wahl des Standards ein weiter Spielraum, so daß auch nur grob bekannte Analysenkonzentrationen sicher bestimmt werden können.

3.3.2.3 Anwendungsbeispiele

Die im folgenden Abschnitt zusammengestellten Gehaltsbestimmungen sind repräsentativ für die mit diesem Meß- und Auswerteverfahren erreichbare Analysengenauigkeit, und sie bstätigen voll die oben getroffenen Fehleraussagen.

Tabelle 15 enthält Analysenergebnisse von 20 vergleichbaren, unabhängig erstellten Chloridbestimmungen in Milch. Außer einem Zusatz von TISAB-Lösung (konzentrierte $NaNO_3$-Lösung) sind zur Messung der einzelnen Potentialdifferenzen keine weiteren Vorbereitungen nötig.
Man sieht, daß die einzelnen nach Gleichung (51) errechneten Standardabweichungen gut bis sehr gut mit den entsprechenden experimentellen Werten übereinstimmen. Die erzielte Genauigkeit von immerhin 0.8 % ist typisch für Konzentrationsbestimmungen einwertiger Ionen, wenn - wie hier - ein Meßgerät mit hoher Auflösegenauigkeit verwendet wird, und das Elektrodenpotential keinen Störeinflüssen (Matrix der Analyse) unterliegt.

Mit Sicherheit ist die beschriebene Analysenmethode bei dem hier gewählten Beispiel (Chloridbestimmung in Milch) den konventionellen, visuell indizierten Titrationsverfahren deutlich überlegen.

Als weiteres Anwendungsbeispiel sollen Chloridbestimmungen in Orangensaft diskutiert werden.

Ein analoges Vorgehen wie oben zeigt (siehe Abbildung 9), daß ein direktes Vermessen der Orangensaft/TISAB-Mischung zu großen Schwankungen in der Potentialdifferenzmessung führt. Offensichtlich führt der hohe Vitamin C-Gehalt des Saftes an der elektroaktiven Membran der chloridsensitiven Elektrode (Niederschlag aus $Ag_2S/AgCl$) zu unerwünschten Nebenreaktionen.

Tabelle 15: Chlorid-Bestimmungen in Milch.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 10.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 1.39 mol/l
Ink. = 1.00 ml
n = 15

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mg/l]	σ_{CA} [%]
1	0.07	6.39	1.46	-58.78	0.16	1387.90	0.65
2	0.08	6.20	1.56	-58.69	0.16	1385.18	0.68
3	0.09	6.34	1.78	-58.42	0.19	1399.20	0.79
4	0.08	6.09	1.69	-58.59	0.17	1374.11	0.72
5	0.07	6.41	1.43	-58.79	0.16	1391.19	0.64
6	0.08	6.45	1.67	-58.70	0.18	1406.60	0.68
7	0.07	6.36	1.71	-58.76	0.18	1383.58	0.76
8	0.09	6.35	1.79	-58.65	0.19	1407.47	0.79
9	0.09	6.37	1.90	-58.62	0.21	1397.35	0.84
10	0.07	6.17	1.46	-58.73	0.15	1388.30	0.63
11	0.08	6.25	1.55	-58.69	0.16	1384.43	0.68
12	0.09	6.27	1.79	-58.62	0.19	1396.81	0.78
13	0.08	6.20	1.65	-58.70	0.17	1389.00	0.71
14	0.09	6.27	1.73	-58.56	0.18	1378.09	0.76
15	0.09	6.32	1.84	-58.44	0.20	1400.35	0.81
16	0.08	6.24	1.55	-58.50	0.17	1403.80	0.68
17	0.08	6.29	1.56	-58.48	0.17	1402.53	0.69
18	0.07	6.44	1.39	-58.65	0.15	1368.46	0.62
19	0.09	6.03	1.97	-58.59	0.20	1399.70	0.83
20	0.11	6.19	2.25	-58.36	0.24	1401.45	0.98
$\bar{x}$:	0.08	6.28	1.69	-58.62	0.18	1392.24	0.74
s_{x_i}:		1.81%		0.21%		0.79%	

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 115 (Datenliste 3)

**) V: Vorlage Milch

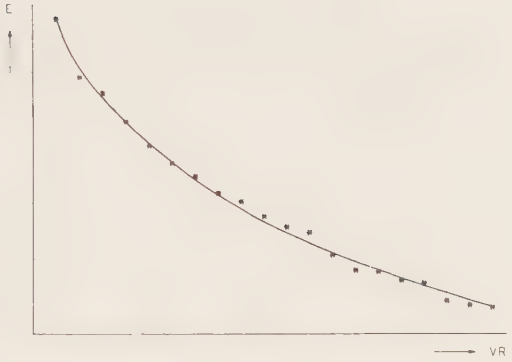


Abb. 9: Potentialverlauf: E = f (VR) in Orangensaft/TISAB-Mischung

Durch Zusatz einer ausreichenden Menge eines milden Oxidationsmittels ($NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$) zum Saft/TISAB-Gemisch wird jedoch die störende reduzierende Wirkung eliminiert (siehe Abbildung 10), und man erhält annehmbare Analysenergebnisse, wie sie in Tabelle 16 aufgeführt sind. Die volle, dem verwendeten Meßgerät entsprechende Meßgenauigkeit - so wie dies bei den Chloridbestimmungen in Milch (Tabelle 15) und erst recht bei Bestimmungen in reinen Lösungen (Tabelle 17) der Fall ist - ist dennoch nicht erreicht, was sich sofort über höhere σ_E-Werte in größeren Analysenfehlern wiederspiegelt.

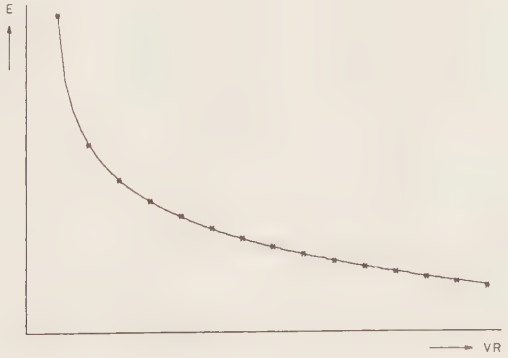


Abb. 10: Potentialverlauf: E = f(VR) in Orangensaft/TISAB-Mischung nach Zusatz von $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$

Tabelle 16: Chlorid-Bestimmungen in Orangensaft.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameterausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 50.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 1.39 mol/l
Ink. = 0.50 ml
n = 15

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mg/l]	σ_{CA} [%]
1	0.11	6.14	2.49	-56.96	0.20	56.79	0.97
2	0.12	6.40	2.50	-56.67	0.21	56.62	1.02
3	0.14	6.85	2.74	-56.33	0.25	57.18	1.20
4	0.16	6.82	3.18	-56.28	0.28	58.02	1.39
5	0.16	6.98	3.12	-56.19	0.29	58.92	1.39
6	0.19	7.29	3.52	-56.02	0.34	58.41	1.65
7	0.17	7.26	3.25	-56.02	0.31	58.75	1.52
8	0.19	7.36	3.51	-55.98	0.34	58.78	1.66
9	0.22	7.55	4.09	-55.82	0.41	58.26	1.99
10	0.25	7.98	4.36	-55.67	0.46	56.36	2.26
11	0.27	7.85	4.68	-55.65	0.49	58.70	2.38
12	0.27	7.85	4.78	-55.57	0.50	57.18	2.44
13	0.24	7.77	4.31	-55.62	0.44	58.38	2.58
14	0.29	8.22	4.80	-55.40	0.52	55.79	2.58
15	0.29	8.02	4.98	-55.41	0.53	57.49	2.60
$\bar{x}$:	0.20	7.36	3.75	-55.97	0.37	57.72	1.81
s_{x_i}:		8.41%		0.81%		1.74%	

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 117 (Datenliste 4)

**) V: Vorlage Orangensaft

Tabelle 17: Fluoridbestimmungen
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

VA = 100.000 ml
CR = 1.017 mol/l
Ink. = 0.400 ml
n = 20

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/px]	σ_s [%]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-3}$	σ_{CA} [%]
1	0.08	-216.88	0.05	-58.90	0.12	1.002	0.60
2	0.10	-216.98	0.06	-58.93	0.15	0.998	0.75
3	0.17	-217.07	0.05	-59.00	0.12	0.999	0.57
4	0.07	-216.88	0.04	-58.88	0.11	0.992	0.56
5	0.08	-216.96	0.05	-58.92	0.12	1.001	0.60
6	0.09	-216.97	0.06	-58.93	0.14	0.995	0.70
7	0.07	-216.88	0.04	-58.88	0.10	0.999	0.51
8	0.08	-217.02	0.05	-58.94	0.13	0.996	0.64
9	0.05	-217.08	0.03	-59.00	0.08	1.003	0.37
10	0.07	-216.93	0.04	-58.90	0.11	0.999	0.55
11	0.07	-217.01	0.04	-58.97	0.11	1.013	0.52
12	0.08	-217.04	0.05	-58.99	0.12	1.006	0.59
13	0.06	-217.20	0.04	-59.09	0.10	1.011	0.49
14	0.11	-216.91	0.06	-58.89	0.17	0.992	0.81
15	0.09	-216.90	0.05	-58.88	0.13	0.993	0.65
16	0.08	-216.86	0.05	-58.85	0.13	0.991	0.62
17	0.09	-216.75	0.06	-58.78	0.14	0.988	0.69
18	0.06	-217.01	0.04	-58.97	0.10	1.002	0.47
19	0.07	-216.90	0.04	-58.87	0.10	0.989	0.50
20	0.08	-217.01	0.05	-58.96	0.13	0.999	0.64
21	0.07	-217.09	0.04	-59.01	0.11	1.002	0.53
22	0.08	-216.86	0.05	-58.85	0.13	0.997	0.63
23	0.08	-216.90	0.05	-58.88	0.13	0.990	0.65
24	0.10	-216.86	0.06	-58.84	0.16	0.992	0.79
25	0.10	-216.96	0.06	-58.93	0.16	1.001	0.76
$\bar{x}$:	0.08	-216.96	0.05	-58.92	0.13	0.998	0.61
s_{x_i}:		0.04%		0.12%		0.64%	

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 118 (Datenliste 5)

Möglicherweise kann nach geeigneter Veränderung der TISAB-Lösung die durch noch andere Inhaltsstoffe des Orangensaftes verursachte Potentialdifferenzstreuung weiter herabgesetzt werden. Damit könnte die Standardabweichung in der zu bestimmenden Analysenkonzentration noch verbessert werden. In den meisten Fällen wird jedoch die hier erzielte Genauigkeit von 1 % bis 2.5 % den Anforderungen genügen, zumal mit alternativen, vergleichbar einfachen Verfahren kaum bessere Ergebnisse zu erhalten sind.

An dieser Stelle soll noch die besonders bei der Orangensaftanalyse auffallende Diskrepanz zwischen $s_{E''}$ (nach (51) berechnet) und dem entsprechenden experimentell aus der Meßreihe ermittelten Wert s_{x_i} erklärt werden. Wie die einzelnen E''-Ergebnisse und ebenfalls die dazugehörigen Meßwerte selbst (siehe S. 117 (Datenliste 4)) zeigen, ist das komplexe Standardpotential der Meßkette während des Meßvorgangs stetig gestiegen. Mittelwert und Standardabweichung aus einer eine Drift beinhaltenden Ergebnisreihe sind meist wenig aussagekräftig. In diesem Fall entspricht s_{x_i} nicht der wirklichen, dem Einzelergebnis zuzuschreibenden Unsicherheit und ist demzufolge nicht mit $\sigma_{E''}$ äquivalent.

Bei der Bestimmung der gesuchten Analysenkonzentration sind nicht zu große Driften in E'' und s (auch in der Elektrodensteilheit s ist eine geringe Drift zu erkennen, siehe Tabelle 16) - wie sie häufig in komplex zusammengesetzten Analysenvorlagen auftreten - bedeutungslos, da bei diesem Auswerteverfahren jeweils alle 3 Parameter (E'', s und CA) neu bestimmt werden.

Als drittes Anwendungsbeispiel sollen Fluoridbestimmungen in einem Blutersatzmedium *) diskutiert werden.

Die Meßkette für diese Bestimmungen bestand aus einer fluoridsensitiven Indikatorelektrode und einer Glaselektrode als Referenzelektrode, um störend hohe Diffusionspotentiale am Diaphragma der üblicherweise benutzten Silber Silberchlorid-Referenzelektrode in der hier sehr viskosen Meßlösung zu vermeiden. Für den nun notwendigen konstanten pH-Wert während des Meß-

*) Auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Dr. J. Krieglstein und Herrn B. Dirks wurde hierzu das von ihnen zur Perfusion isolierter Rattenhirne verwendete Blutersatzmedium eingesetzt.

vorgangs wurde durch einen TISAB-Zusatz aus einem Phosphatpuffergemisch gesorgt.

Nach einigen Testmessungen stellte sich heraus, daß bei der Bereitung des Blutersatzes aus perfluoriertem Tributylamin, Emulgator (Blockpolymer aus Polyoxyäthylen und Polyoxypropylen), Glucose und einer Krebs-Henseleit-Lösung durch die zur Emulgierung notwendige Ultraschallbehandlung je nach Beschallungszeit relativ hohe Fluoridmengen abgespalten werden (siehe Tabelle 18 und Abbildung 11). Daher sollte mit einer weiteren Meßreihe (Tabelle 19) herausgefunden werden, ob durch eine zusätzliche Behandlung der fertigen Emulsion mit einem Ionenaustauscher diese eventuell störenden Fluoridmengen wieder beseitigt werden können.

Tabelle 18: Fluoridbestimmungen in einem Blutersatzmedium. Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: $\pm$ 0.1 mV).

V = 2.000 ml *)
VA = 32.000 ml
CR = 0.005 mol/l
Ink. = 0.400 ml
n = 20

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	σ_E [%]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mol/l]	σ_{CA} [%]	t [min]
1	0.13	-251.0	0.6	-60.5	0.6	$6.88 \cdot 10^{-5}$	1.8	0.0
2	0.10	-252.3	0.4	-59.6	0.4	$9.88 \cdot 10^{-5}$	1.5	1.0
3	0.09	-253.4	0.3	-59.0	0.4	$1.45 \cdot 10^{-4}$	1.1	2.5
4	0.10	-252.8	0.1	-58.4	0.2	$3.14 \cdot 10^{-4}$	1.3	5.0
5	0.08	-254.2	0.1	-58.2	0.2	$4.85 \cdot 10^{-4}$	0.9	7.5
6	0.09	-253.9	0.3	-58.2	0.3	$7.02 \cdot 10^{-4}$	1.0	10.0
7	0.07	-254.6	0.2	-58.8	0.3	$1.01 \cdot 10^{-3}$	0.8	15.0
8	0.08	-252.2	0.2	-58.3	0.2	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.9	20.0
9	0.09	-254.6	0.3	-58.8	0.4	$1.73 \cdot 10^{-3}$	1.1	25.0
10	0.06	-251.0	0.3	-58.3	0.4	$2.39 \cdot 10^{-3}$	0.9	30.0
11	0.08	-251.0	0.2	-58.7	0.5	$2.40 \cdot 10^{-3}$	1.1	30.0
12	0.05	-251.6	0.4	-59.1	0.3	$2.42 \cdot 10^{-3}$	0.7	30.0
13	0.09	-252.0	0.3	-58.7	0.4	$2.42 \cdot 10^{-3}$	1.0	30.0

*) V: Vorlage Blutersatzmedium

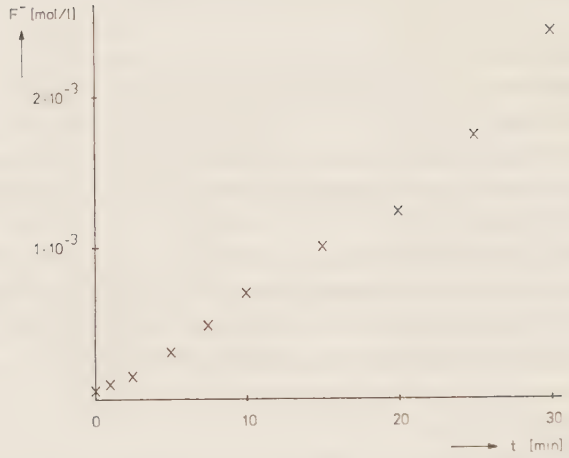


Abb. 11: Fluoridgehalte in Blutersatz in Abhängigkeit der Beschallungszeit t

Die relativ hohen Fluoridkonzentrationen (siehe Tabelle 18) konnten - wie die erhaltenen σ_E- und Fehler-Werte erkennen lassen - problemlos und sicher mit dem beschriebenen Verfahren bestimmt werden.

Die Bestimmungen der nach verschiedenen Ionenaustauscher-Behandlungen durchschnittlich um 2 Zehnerpotenzen gesunkenen Fluoridgehalte (vergleiche Tabelle 19) konnten jedoch nicht ohne weiteres als richtig angesehen werden. Die im Teil a der Tabelle 19 enthaltenen Ergebnisse zeigen durchweg leicht erhöhte σ_E-Werte, viel zu hohe Werte für die Elektrodensteilheit s und große Diskrepanzen zwischen den jeweiligen Doppelbestimmungen (immer 2 aufeinanderfolgende Proben sind Doppelbestimmungen), die in keiner Weise durch die Fehlerrechnung bestätigt werden. Dies deutet auf einen systematischen Fehler in der Meßreihe hin.

Aus einer Analyse der einzelnen Meßwerte ergibt sich, daß immer der erste Meßpunkt signifiant vom erwarteten linearen Potentialverlauf (gemäß Gleichung (36)) abweicht, wie dies am Beispiel der Proben 4 und 13 in den Abbildungen 12 und 13 bzw. noch besser durch die entsprechenden logarithmi-

schen Auftragungen in den Abbildungen 12a und 13a gezeigt ist. Hieraus erklärt sich sofort, daß - trotz der enormen Streuungen in den errechneten Konzentrationswerten - σ_E nur geringfügig erhöht ist, da die Meßreihen - bis auf Meßpunkt 1 - sonst keine erhöhten Potentialdifferenzschwankungen aufweisen.

Tabelle 19: Fluoridbestimmung in Blutersatz.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 10.000 ml **)
VA = 30.000 ml
CR = 0.005 mol/l
Ink. = 0.400 ml
n = 15

a) alle Meßpunkte

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-5}$	σ_{CA} [%]
1	0.20	-281.55	0.29	-61.59	0.40	4.7	1.7
2	0.14	-281.96	0.20	-61.37	0.28	4.7	1.2
3	0.18	-281.62	0.25	-61.50	0.34	4.0	1.5
4	0.31	-283.64	0.48	-61.92	0.66	5.8	2.7
5	0.17	-281.30	0.27	-61.33	0.38	6.4	1.5
6	0.11	-279.59	0.17	-60.55	0.24	5.7	1.0
7	0.17	-281.90	0.26	-61.51	0.36	5.6	1.5
8	0.15	-280.23	0.23	-60.79	0.33	5.4	1.2
9	0.11	-282.09	0.16	-61.51	0.22	4.4	0.9
10	0.25	-283.27	0.38	-61.85	0.52	5.9	2.1
11	0.13	-280.79	0.18	-61.05	0.25	3.7	1.1
12	0.17	-281.69	0.24	-61.24	0.33	4.0	1.2
13	0.21	-281.63	0.29	-61.21	0.40	3.6	1.8
14	0.26	-283.54	0.37	-61.80	0.51	4.4	2.2

Fortsetzung Tabelle 19

b) ohne Meßpunkt 1

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [%]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mol/l] $\cdot 10^{-5}$	σ_{CA} [%]
1	0.10	-276.72	0.30	-60.02	0.44	2.88	9.67
2	0.06	-278.52	0.20	-60.25	0.29	3.39	5.52
3	0.09	-277.41	0.21	-60.14	0.40	2.42	10.36
4	0.10	-275.57	0.32	-59.30	0.48	2.64	11.42
5	0.11	-277.32	0.35	-60.04	0.51	4.83	7.08
6	0.06	-276.78	0.18	-59.63	0.27	4.61	3.89
7	0.10	-278.01	0.32	-60.25	0.47	4.07	7.55
8	0.09	-276.62	0.28	-59.61	0.41	4.01	6.77
9	0.06	-279.55	0.19	-60.68	0.28	3.41	5.27
10	0.07	-276.72	0.21	-59.73	0.31	3.34	6.01
11	0.07	-277.80	0.21	-60.08	0.31	2.61	7.36
12	0.09	-277.78	0.28	-59.98	0.41	2.53	10.06
13	0.05	-276.26	0.16	-59.47	0.23	1.66	8.60
14	0.11	-277.25	0.33	-59.77	0.49	2.01	15.10

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 120 (Datenliste 6)

**) V: Vorlage Blutersatz

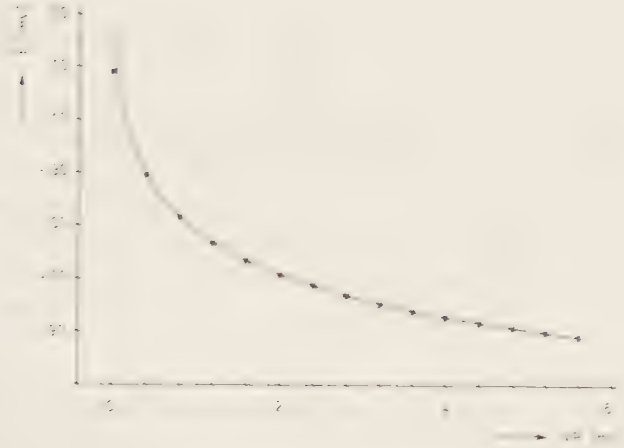


Abb. 12: Potentialverlauf: E = f(VR), Probe 4 der Tabelle 19

Abb. 12a: Potentialverlauf: E = f(lg c), Probe 4 der Tabelle 19

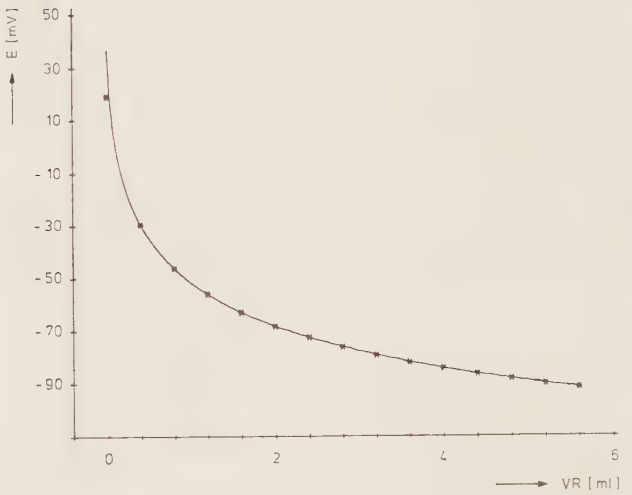


Abb. 13: Potentialverlauf: E = f(VR), Probe 13 der Tabelle 19

Abb. 13a: Potentialverlauf: E = f (lg c), Probe 13 der Tabelle 19

Wird folgerichtig der erste Meßwert nicht mit zur Auswertung herangezogen, so erhält man die Ergebnisse, wie sie im Teil b der Tabelle 19 aufgeführt sind.
Insgesamt sind deutliche Unterschiede zum Teil a der Tabelle zu verzeichnen: σ_E liegt nun mit durchschnittlich 0.08 mV - fast optimal! - in etwa bei der Meßgenauigkeit des verwendeten Meßgerätes. Die Standardabweichung im Analysenergebnis allerdings ist etwa um den Faktor 10 angestiegen. Bei den letztlich interessierenden Fluoridkonzentrationen sind ebenfalls enorme Veränderungen eingetreten. Sie sind nun um mehr als 100 % niedriger; zeigen jetzt jedoch innerhalb der sich nun neu ergebenden Analysengenauigkeit eine gute Übereinstimmung zwischen den sich entsprechenden Doppelbestimmungen.

Wie man anhand der oben diskutierten Fluoridbestimmungen erkennt, ergeben sich für Konzentrationsbestimmungen ohne einen Meßpunkt in Nähe der Analysenkonzentration selbst - trotz hoher Meßgenauigkeit - wesentlich größere Unsicherheiten als bei Auswertungen mit einem solchen Meßpunkt (vergleiche die letzte Spalte von Teil a und b der Tabelle 19). Dies wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß die Konzentrationsbestimmung nun einer Extrapolation über einen weiten Konzentrationsbereich gleichkommt (siehe auch die Abbildungen 12, 12a, 13 und 13a).

Mit der von Gutknecht [68] empfohlenen Zumischtechnik (statt Zugabe des Standards in äquidistanten Volumeninkrementen werden diese so variiert, daß äquidistante Differenzen für die zu messenden Potentialdifferenzen resultieren) würden im hier betrachteten Fall vermutlich etwas genauere Analysenergebnisse zu erzielen sein, da bei dieser Arbeitsweise der erste im linearen Meßbereich liegende Meßpunkt sicher näher bei der zubestimmenden Analysenkonzentration liegt, als dies bei der von mir angewandten Zumischweise der Fall ist.

Insgesamt ist also bei diesem sehr leistungsfähigen Meß- und Auswerteverfahren (es wurden Genauigkeiten bis etwa 0.8 % erreicht) darauf zu achten, daß Meßpunkte in einem weiten Konzentrationsbereich zur Auswertung herangezogen werden können. Sind Konzentration und Zusammensetzung der Analysenlösung so beschaffen, daß schon die resultierende Potentialdifferenz für die Analysenlösung selbst nur vom interessierenden Ion bestimmt wird, d. h. es weicht kein Meßpunkt vom linearen Nernst-Verhalten ab, dann ist das am

einfachsten über einen Standardzusatz in dem hier empfohlenen Konzentrationsverhältnis von $40 \leq Q \leq 200$ (siehe Kap. 3.3.2.2) und äquidistanten Volumeninkrementen zu erzielen.

Ist jedoch eine Linearität aller Meßpunkte nicht gegeben, und es soll die durch Vernachlässigung der ersten Meßpunkte wesentlich erhöhte Unsicherheit in den Analysenergebnissen - wie dies sofort in den nach Gleichung (51) berechneten Standardabweichungen angezeigt wird - nicht in Kauf genommen werden, dann muß mit variabler Schrittweite [68] garbeitet werden, oder aber die Meßreihe muß mit zusätzlichen, gut positionierten Meßpunkten ergänzt werden.

Beide Arbeitsweisen lassen sich auch bei automatisierten Meßplätzen ohne großen zusätzlichen Aufwand verwirklichen.

3.3.3.1 Auswertung nach Gran-Transformation

Dieses von Liberti und Mascini [64] für das vorliegende Analysenproblem vorgeschlagene Auswerteverfahren beruht - ausgehend von einem von Gran [69] entwickelten Linearisierungsverfahren - auf den folgenden Überlegungen.

Die Basisgleichung (36) kann durch einige gezielte Umformungen in Gleichung (53) überführt werden.

$$E_i = E'' + s \lg \left(\frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i}\right) \qquad (36)$$

$$(VA + VR_i)\ 10^{\frac{E_i}{s}} = 10^{\frac{E''}{s}} CR\ VR_i + 10^{\frac{E''}{s}} CA\ VA \qquad (53)$$

Damit ist die nichtlineare Funktion (36) (siehe Abbildung 14) - bei Kenntnis der Elektrodensteilheit s - in die lineare Beziehung (53) (siehe Abbildung 15) transormiert worden, die man auch in Form der Geradengleichung (54) schreiben kann.

$$\Gamma_i = m\ VR_i + b \qquad (54)$$

mit

$$\Gamma_i = (VA + VR) \cdot 10^{\frac{E_i}{s}}$$

$$m = 10^{\frac{E''}{s}} CR$$

$$b = 10^{\frac{E''}{s}} CA\ VA$$

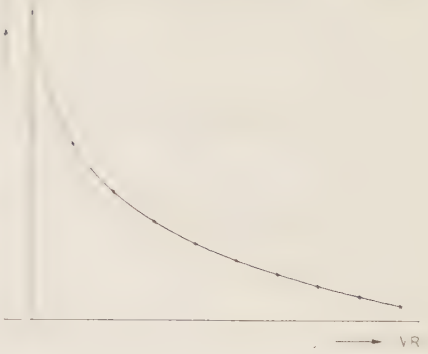


Abb. 14: Funktionsverlauf: E = f(VR), multiple Standardzumischmethode

Abb. 15: Funktionsverlauf: T = f(VR), multiple Standardzumischmethode

Die in (54) enthaltenen Parameter m und b werden mit VR_i als unabhängiger Variable und T_i als neuer (abhängiger) Meßgröße über eine lineare Ausgleichsrechnung bestimmt.

$$m = \frac{1}{D} \left(n \sum VR_i T_i - \sum VR_i \sum T_i \right) \tag{55}$$

$$b = \frac{1}{D} \left(\sum VR_i^2 \sum T_i - \sum VR_i \sum VR_i T_i \right) \tag{56}$$

mit

$$D = n \sum VR_i^2 - \left(\sum VR_i \right)^2 \tag{57}$$

Die letztlich gesuchte Analysenkonzentration c_i läßt sich dann nach (52) berechnen.

$$c_i = \frac{r}{m} \cdot \frac{1}{VA} \qquad (58)$$

Dieses hier kurz skizzierte Auswerteverfahren ist einfach handhabbar und läßt sich schon mit relativ kleiner programmierbarer Rechnern bewältigen. Das komplexe Standardpotential der verwendeten Meßkette (E") braucht nicht bekannt zu sein, da es durch die Quotientenbildung von c/m eliminiert ist. Im Gegensatz dazu ist eine möglichst genaue Kenntnis der Elektrodensteilheit s unbedingt erforderlich. Fehler in der angenommenen Elektrodensteilheit führen neben beachtlichen systematischen Veränderungen in m und b - und damit auch in der gesuchten Analysenkonzentration - zu einer gekrümmten Gran-Funktion (siehe Gleichung (39), die die auftretende Krümmung formelmäßig belegt, und Abbildung 16).

Es sei

$$s_{theor.} = s_f + \Delta s \quad ,$$

dann gilt für die Potentialdifferenzmessung

$$E_i = E'' + (s_f + \Delta s) \lg \frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i} \quad ,$$

und es folgt für r_f (berechnet mit s_f)

$$r_{f_i} = \left[10^{\frac{E''}{s_f}} CR\ VR_i + 10^{\frac{E''}{s_f}} CA\ VA \right] \left[\frac{CA\ VA + CR\ VR_i}{VA + VR_i} \right]^{\frac{\Delta s}{s_f}} \quad . \qquad (59)$$

Versuche, diese Krümmung durch eine Approximation über ein Polynom 2. oder 3. Grades zu berücksichtigen und die gesuchte Analysenkonzentration aus dem Schnittpunkt des Polynoms mit der Abzisse zu berechnen, führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen. Der durch so auftretende systematische Fehler wird zwar etwas geringer, dennoch sind - trotz guter Anpassung der verwendeten Ausgleichsfunktion an die Meßpunkte - meist noch große Dif-

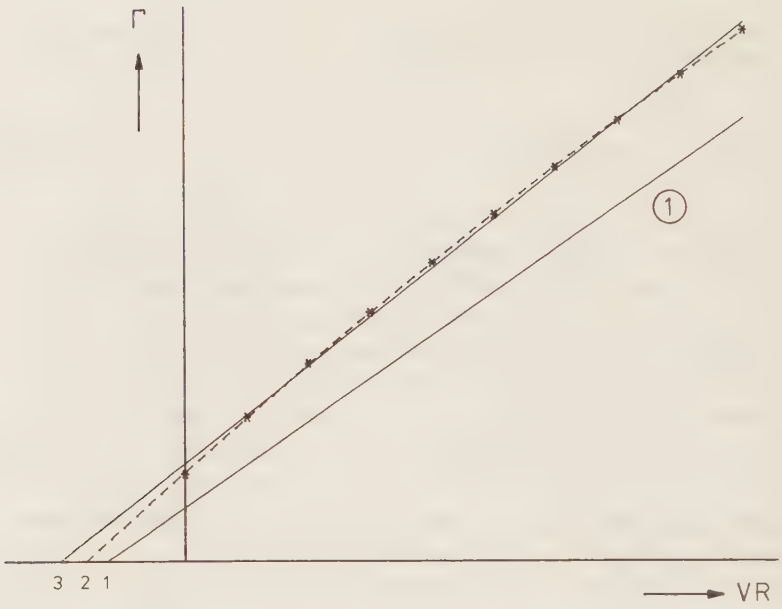


Abb. 16: Einfluß von Δs auf Lage und Verlauf der Gran-Funktion

——— (1) : theoretischer Verlauf (Γ mit $s_{theor.}$ berechnet), mit dem Abzissenschnittpunkt 1 (≡ b/m-theor.)

* * * * * : Verlauf von Γ_f (berechnet mit s_f, Δs = 2 mV)

- - - - - : Γ_f mit einem Polynom 2. Grades ausgeglichen, mit Abzissenschnittpunkt 2

——— : Γ_f mit einer Gerade ausgeglichen, Abzissenschnittpunkt 3

ferenzen zum theoretischen Wert (CA) zu verzeichnen. Der Grund dafür ist, daß es prinzipiell nicht exakt ist, aus der Nullstelle des Polynoms auf die Analysenkonzentration zu schließen. Eine mathematisch korrektere Beziehung zur Berechnung der Analysenkonzentration CA aus den über einen Polynomausgleich bestimmten Koeffizienten kann jedoch nicht angegeben werden, da sich die Funktion (59) nicht in einem Polynom mit ganzzahligen Exponenten darstellen läßt.

Zur Vermeidung größerer systematischer Fehler im Analysenergebnis bleibt also nur die möglichst genaue Kenntnis der Elektrodensteilheit s.

Wegen der schon früher erwähnten Problematik, diese aus einer vorangegangenen Eichung zu bestimmen, wurde versucht, die Steilheit direkt aus den hier anfallenden Meßdaten zu ermitteln. Ausgehend davon, daß eine zur Berechnung der Γ-Werte falsch eingesetzte Elektrodensteilheit durch eine Krümmung der Gran-Funktion indiziert wird, bieten sich zur Bestimmung der dem Meßvorgang entsprechenden Steilheit eine Reihe von Möglichkeiten an. Einmal kann ein vorgegebener Wert für die Steilheit so lange variiert werden, bis die Abweichung des Korrelationskoeffizienten der Gran-Ausgleichsgeraden vom Idealwert 1 minimal wird. Zum anderen ist es möglich, die Steilheit dahingehend zu verändern, daß Ausgleichsrechnungen für die nach Gran transformierten Meßwertpaare über eine Gerade und über ein Polynom 2. oder 3. Grades zu übereinstimmenden Schnittpunkten mit der Abzisse führen.

Beide Prozeduren sind praktikabel; dennoch ist die Streuung der so bestimmten Elektrodensteilheit besonders bei relativ niedrigen Konzentrationen des verwendeten Standards ziemlich groß, da eine Krümmung der Gran-Funktion nur bei hohen Zudosierkonzentrationen (siehe Gleichung (59)) stark ausgeprägt ist.
Nach Kenntnis des für dieses Auswerteverfahren optimalen Meßbereichs (siehe Fehlerbetrachtung des folgenden Kapitels) kann ein solches Vorgehen jedoch nicht empfohlen werden.

3.3.3.2 Fehlerbetrachtung

Wieder ausgehend vom allgemeinen Fehleransatz nach Gauss kann die Standardabweichung für die nach (58) berechnete Analysenkonzentration CA zunächst mit Gleichung (60) beschrieben werden (die Fehler in VA, CR und VR sind - wie früher schon erwähnt - so klein, daß sie zur Fehlerfortpflanzungsrechnung nicht berücksichtigt werden müssen).

$$CA = \frac{b}{m} \cdot \frac{CR}{VA} \qquad (58)$$

$$\sigma_{CA}^2 = \sigma_m^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial m}\right)^2 + \sigma_b^2 \left(\frac{\partial CA}{\partial b}\right)^2 \qquad (60)$$

Da jedoch die Größen m und b die Parameter einer erst durch Transformation erhaltenen Geraden sind, ist die Berechnung von s_m^2 und s_b^2 wesentlich komplexer, als z. B. die Berechnung der Fehler der Elektrodenparameter E" und s in Kapitel 3.1.2.

Alle Fehlerbetrachtungen und Fehlerfortpflanzungsrechnungen bei Ausgleichsrechnungen gelten unter der Voraussetzung, daß die Fehler in der abhängigen Variable linear beinhaltet sind. Kernpunkt des hier zu untersuchenden Auswerteverfahrens ist der lineare Ausgleich der Γ-Werte nach Gleichung (54). Da jedoch Γ erst nach einer Transformation der Meßdaten erhältlich ist, ist nicht Γ primär fehlerbehaftet, sondern dies gilt für die eigentliche Meßgröße E. Das bedeutet, daß der Fehler des Meßwertes nicht linear, sondern als exponentielle Größe multiplikativ in die abhängige Variable Γ der Ausgleichsrechnung eingeht. Es gilt nämlich:

$$E + \varepsilon \longrightarrow \Gamma = (VA + VR) \cdot 10^{\frac{E+\varepsilon}{s}}$$

$$E - \varepsilon \longrightarrow \Gamma = (VA + VR) \cdot 10^{\frac{E-\varepsilon}{s}}$$

oder

$$E + \varepsilon \longrightarrow \Gamma = (VA + VR) \cdot 10^{\frac{E}{s}} \cdot 10^{\frac{\varepsilon}{s}}$$

$$E - \varepsilon \longrightarrow \Gamma = (VA + VR) \cdot 10^{\frac{E}{s}} \cdot 10^{-\frac{\varepsilon}{s}}$$

und mit

$$\gamma = 10^{\frac{\varepsilon}{s}}$$

ergibt sich

$$\Gamma_{wahr} = \gamma \cdot \Gamma$$

bzw.

$$\Gamma_{wahr} = \frac{1}{\gamma} \cdot \Gamma \quad . \tag{61}$$

Zur Berechnung von s_m^2 und s_b^2 der Gran-Ausgleichsgeraden muß daher neben dem eigentlichen Ausgleichsfehler noch der durch die Datentransformation, d. h. durch Umrechnen von E in Γ, auftretende Fehler berücksichtigt wer-

den. Es ist folglich anzusetzen:

$$\sigma_m^2 = \sigma_{m,ausgl.}^2 + \sigma_{m,transf.}^2 \tag{62}$$

$$\sigma_b^2 = \sigma_{b,ausgl.}^2 + \sigma_{b,transf.}^2 \tag{63}$$

Die Ausgleichsfehler der Parameter m und b lassen sich - basierend auf dem Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz [62] - mit Hilfe der folgenden Beziehungen bestimmen.

$$\sigma_{m,ausgl.}^2 = \sigma_{r,ausgl.}^2 \cdot \frac{n}{D} \tag{64}$$

$$\sigma_{b,ausgl.}^2 = \sigma_{r,ausgl.}^2 \cdot \frac{\Sigma\, VR^2}{D} \tag{65}$$

wobei

$$\sigma_{r,ausgl.}^2 = \frac{\Phi_r}{n-2}$$

$$\Phi_r = \sum_i (r_i - m\, VR_i - b)^2$$

oder

$$\Phi_r = \Sigma\, r^2 + m^2\, \Sigma\, VR^2 + nb^2 + 2(mb\, \Sigma\, VR - b\, \Sigma\, r - m\, \Sigma\, VRr)$$

bezeichnen.

Um die Transformationsfehler in den Parametern angeben zu können, ist es zweckmäßig, von folgender Überlegung auszugehen:
Betrachtet man die zur Berechnung der statistisch wahrscheinlichsten Gerade notwendigen Gleichungen (55) bis (57), so erkennt man, daß die Determinante D durch einen Fehler in r unbeeinflußt bleiben. Für die Steigung m und den Achsenabschnitt b ergeben sich jedoch in Zusammenhang mit (61) die Ausdrücke (66) und (67).

$$m_1 = \frac{\gamma}{D} [\, n \Sigma VR\Gamma - \Sigma VR \Sigma \Gamma \,]$$
$$m_2 = \frac{1}{\gamma D} [\, n \Sigma VR\Gamma - \Sigma VR \Sigma \Gamma \,] \qquad (66)$$

$$b_1 = \frac{\gamma}{D} [\, \Sigma VR^2 \Sigma \Gamma - \Sigma VR \Sigma VR\Gamma \,]$$
$$b_2 = \frac{1}{\gamma D} [\, \Sigma VR^2 \Sigma \Gamma - \Sigma VR \Sigma VR \,] \qquad (67)$$

Hieraus folgt, daß die Steigung m aufgrund des Fehlers σ_E um den Betrag $\sigma^2_{m,transf.}$ unsicher ist, der durch Gleichung (68) gegeben ist; analog gilt für $\sigma^2_{b,transf.}$ die Gleichung (69).

$$\sigma^2_{m,transf.} = \frac{m^2}{4} (\gamma - \frac{1}{\gamma})^2 \qquad (68)$$

$$\sigma^2_{b,transf.} = \frac{b^2}{4} (\gamma - \frac{1}{\gamma})^2 \qquad (69)$$

Werden nun alle relevanten Beziehungen ((62) bis (65) sowie (68) und (69)) in den elementaren Fehleransatz (60) eingeführt, so ergibt sich mit den partiellen Ableitungen

$$\frac{\partial CA}{\partial m} = \frac{b}{m^2} \cdot \frac{CR}{VA}$$
$$\frac{\partial CA}{\partial b} = \frac{1}{m} \cdot \frac{CR}{VA}$$

für die gesuchte Größe σ_{CA} der Ausdruck (70).

$$\sigma_{CA} = CA \sqrt{\frac{\sigma^2_\Gamma}{D} [\, \frac{n}{m^2} + \frac{\Sigma VR^2}{b^2} \,] + \frac{1}{2} (\gamma - \frac{1}{\gamma})^2} \qquad (70)$$

An dieser Stelle muß jedoch noch bewiesen werden, daß der Fehler σ_E sich durch die Ausgleichsrechnung nicht weiter fortpflanzt; wäre dies der Fall, so würde er insgesamt mit übermäßig hohem Gewicht in der Fehlerbeziehung (70) berücksichtigt.

Durch Einsetzen von (55) und (56) in (58) ergibt sich Gleichung (71).

$$CA = \frac{CR}{VA}\left[\frac{\Sigma\, VR^2\ \Sigma\{(VA + VR)\ 10^{E/s}\} - \Sigma\, VR\ \Sigma\{VR(VA + VR)\ 10^{E/s}\}}{n\ \Sigma\{VR(VA + VR)\ 10^{E/s}\} - \Sigma\{(VA + VR)\ 10^{E/s}\}}\right] \qquad (71)$$

Für die Fortpflanzung des Fehlers σ_E in CA gilt

$$\sigma^2_{CA} = \sigma^2_E \left(\frac{\partial CA}{\partial E}\right)^2 .$$

Da jedoch die partielle Ableitung von (71) nach E Null ergibt,

$$\left(\frac{\partial CA}{\partial E}\right) = 0$$

bedeutet das, daß der Fehler σ_E sich durch die Ausgleichsrechnung nicht weiter fortpflanzt und sich nur bei der Transformation bemerkbar macht.

Die somit bis hierhin korrekte Fehlerbeziehung (70) gibt jedoch noch nicht den Gesamtfehler in CA an, mit dem bei diesem von Liberti und Mascini vorgeschlagenen Auswerteverfahren zu rechnen ist. Bisher nämlich wurde ein möglicher Fehler in der zur Auswertung benötigten Elektrodensteilheit s noch nicht berücksichtigt. Da dieser Fehlerterm jedoch nicht zu statistischen Schwankungen der transformierten Meßgrößen beiträgt, sondern diese je nach Vorzeichen systematisch in eine bestimmte Richtung verschiebt, ist er zu den systematischen Fehlern zu zählen und darf demzufolge nicht mit Hilfe des Gauss'schen Fehlerfortpflanzungsgesetzes in das gesuchte Endergebnis einbezogen werden. Der aus Δs (bzw. σ_s) resultierende Fehlerbetrag in der interessierenden Analysenkonzentration CA kann hier jedoch leicht über das folgende Korrekturglied (72) ermittelt werden.

$$\Delta CA_s = \frac{CR}{2VA}\left|\frac{b^{+\Delta s}}{m^{+\Delta s}} - \frac{b^{-\Delta s}}{m^{-\Delta s}}\right| \qquad (72)$$

wobei

$b^{+\Delta s}$ und $m^{+\Delta s}$ aus $r^{+\Delta s} = (VA + VR)\ 10^{\frac{E}{s+\Delta s}}$

sowie

$b^{-\Delta s}$ und $m^{-\Delta s}$ aus $r^{-\Delta s} = (VA + VR)\ 10^{\frac{E}{s-\Delta s}}$ resultieren.

Damit ergibt sich der Gesamtfehler für die nach diesem Verfahren bestimmte Analysenkonzentration CA nach Gleichung (73).

$$\sigma_{CA,ges} = \sigma_{CA,E} + \Delta CA_s$$

$$\sigma_{CA,ges} = CA \sqrt{\frac{\sigma_\Gamma^2}{D}\left[\frac{n}{m^2} + \frac{\Sigma\, VR^2}{b^2}\right] + \frac{1}{2}\left(\gamma - \frac{1}{\gamma}\right)^2} + \frac{CR}{2VA}\left|\frac{b^{+\Delta s}}{m^{+\Delta s}} - \frac{b^{-\Delta s}}{m^{-\Delta s}}\right| \quad (73)$$

In (73) sind alle Größen bis auf den in γ enthaltenen Wert σ_E von vorne herein oder nach Auswertung des vorliegenden Datenmaterials bekannt. σ_E - d. h. die Standardabweichung in der Potentialdifferenzmessung - kann entweder abgeschätzt werden oder aber besser wieder aus den aktuellen Meßdaten bestimmt werden.
Mit dem Ansatz

$$\Phi_E = \sum_i (E_i - E_{i,ausgl.})^2$$

$$E_{i,ausgl.} = s \lg \frac{m\, VR_i + b}{VA + VR_i}$$

$$\Phi_E = \sum_i (E_i - s \lg \frac{m\, VR_i + b}{VA + VR_i})^2$$

ergibt sich für σ_E^2

$$\sigma_E^2 = \frac{\Phi_E}{n - 1} \quad . \quad (74)$$

Somit läßt sich auch für dieses Auswerteverfahren mit Hilfe von (73) und (74) wieder parallel zu jedem Analysenergebnis auch der dazugehörige Analysenfehler berechnen.

Eine genaue Analyse dieser hier erhaltenen Fehlerbeziehung (73) zeigt, daß auch diese, wie schon alle früher diskutierten Fehlerfunktionen, ein

Minimum in Abhängigkeit der zudosierten Standardlösung aufweist.

In den Abbildungen 17 und 18 ist der Fehlerverlauf für das hier behandelte Auswerteverfahren bei verschiedenen experimentellen Bedingungen und verschiedenen Fehlertermen σ_E dargestellt.

Neben ausgeprägten Extrema erkennt man, daß Q_{min} *) für die verschiedenen Fehlerminima - ebenso wie es schon bei der Fehlerbeziehung (28) für die einfache Standardzumischmethode der Fall war - von den Verhältnissen σ_E/σ_s und VR_{max}/VA beeinflußt wird. Zusätzlich ist hier jedoch noch eine Abhängigkeit in Q_{min} von der Zahl der zur Auswertung herangezogenen Meßpunkte zu verzeichnen. Glücklicherweise sind jedoch diese Veränderungen in Q_{min} für die hier untersuchte Fehlerfunktion (73) so gering, daß sich zur Erzielung minimaler Analysenfehler mit dem hier vorgestellten Auswerteverfahren die folgende generell gültige Bedingung ableiten läßt.

$$0.5 \leq Q = \frac{CR\ VR_{max}}{CA\ VA} \leq 2$$

oder

$$0.5 \cdot CA \cdot VA \leq CR \cdot VR_{max} \leq 2 \cdot CA \cdot VA$$

Dieses Ergebnis deckt sich im wesentlichen mit der auch von Buffle [70] für dieses Auswerteverfahren angegebenen optimalen Meß-Bedingung. Allerdings ist das von ihm empfohlene Konzentrationsverhältnis von $1 \leq Q \leq 3$ etwas höher, als es sich aus der hier abgeleiteten Fehlerbeziehung (73) ergibt. Das liegt jedoch daran, daß Buffle zwar den großen Einfluß von Δs auf das Analysenergebnis erkennt und ausführlich untersucht, diesen Fehlerterm jedoch nicht mit in die Minimumsuche einbezieht. Es läßt sich aber zeigen (siehe Abbildung 19), daß gerade auch der durch Δs resultierende Fehlerbetrag stark von der Konzentration des Standards abhängt; dieser steigt mit zunehmender Standardkonzentration und verschiebt demzufolge

---

*) $Q_{min} = \frac{CR_{min} \cdot VR_{max}}{CA \cdot VA}$

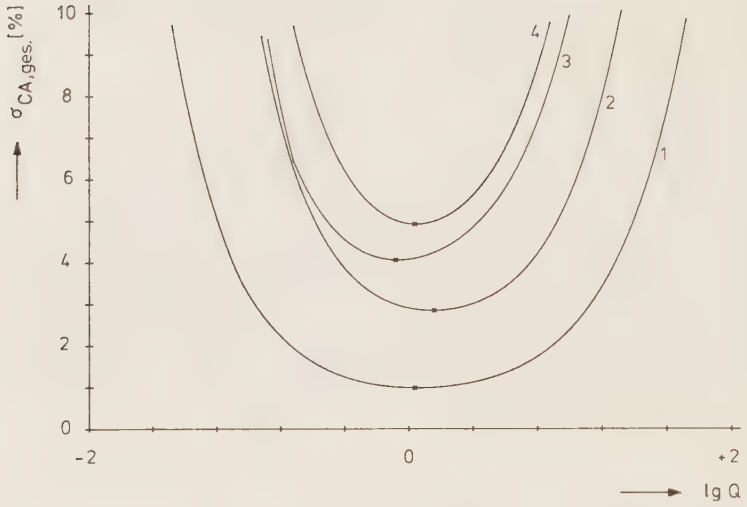


Abb. 17: $\sigma_{CA,ges.}$ in Abhängigkeit der zudosierten Standardlösung bei einer multiplen Zumischung und Auswertung über Gran-Transformation (s = -59.16 mV/pX, VA = 50 ml, Ink. = 0.5 ml):

1: n = 10, σ_E = 0.07 mV, σ_s = 0.15 mV/pX
2: n = 20, σ_E = 0.34 mV, σ_s = 0.15 mV/pX
3: n = 20, σ_E = 0.35 mV, σ_s = 0.75 mV/pX
4: n = 10, σ_E = 0.35 mV, σ_s = 0.75 mV/pX

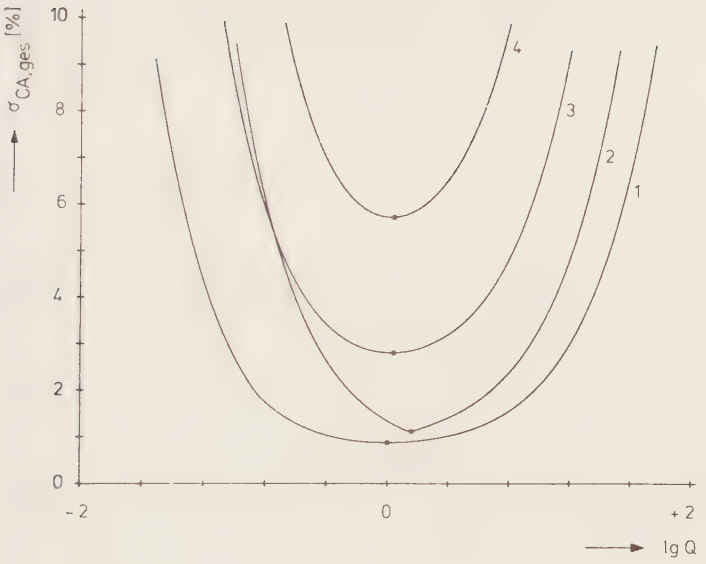


Abb. 18: $\sigma_{CA,ges.}$ in Abhängigkeit der zudosierten Standardlösung bei einer multiplen Zumischung und Auswertung über Gran-Transformation (n = 15)

1: VA = 50 ml, Ink. = 0.5 ml, s = -59.16 mV/pX, σ_E = 0.07 mV, σ_s = 0.15 mV/pX

2: VA = 50 ml, Ink. = 5.0 ml, s = -59.16 mV/pX, σ_E = 0.14 mV, σ_s = 0.30 mV/pX

3: VA = 100 ml, Ink. = 0.1 ml, s = -59.16 mV/pX, σ_E = 0.21 mV, σ_s = 0.45 mV/pX

4: VA = 100 ml, Ink. = 0.1 ml, s = -29.00 mV/pX, σ_E = 0.21 mV, σ_s = 0.45 mV/pX

Q_{min} für $\sigma_{CA,ges.}$ (nach Gleichung (73)) gegenüber Q_{min} für $\sigma_{CA,E}$ (nach Gleichung (70)) zu einem etwas niedrigeren Wert.

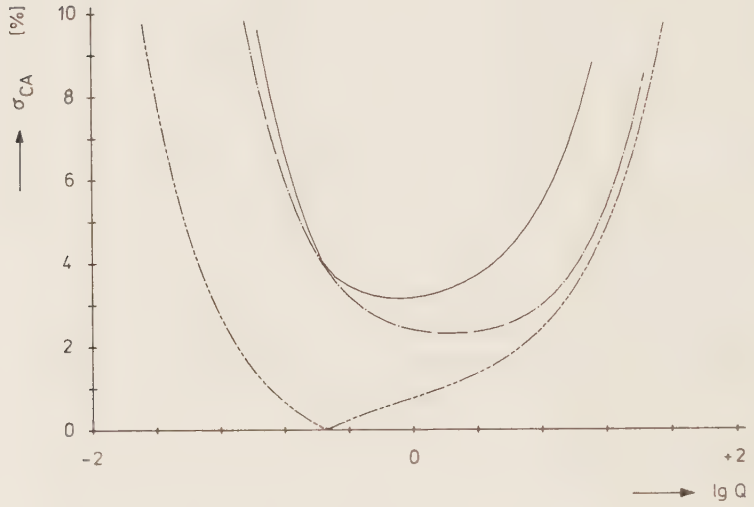


Abb. 19: $\sigma_{CA,E}$, ΔCA_s und $\sigma_{CA,ges.}$ in Abhängigkeit der zudosierten Standardlösung bei einer multiplen Zumischung und Auswertung über Gran-Transformation (VA = 100 ml, Ink. = 1 ml, s = -59.10 mV/pX, n = 30, σ_E = 0.34 mV, σ_s = 0.5 mV/pX)

– – – – : ΔCA_s
— · — · : $\sigma_{CA,E}$
——— : $\sigma_{CA,ges.}$

Zusammenfassend ist zu sagen: Die Genauigkeit in der Bestimmung der unbekannten Analysenkonzentration CA hängt bei diesem von Liberti und Mascini beschriebenen Auswerteverfahren in hohem Maße von den Meßbedingungen ab. Der Meßbereich, in dem annehmbare Analysenergebnisse erzielt werden können, ist relativ klein (siehe die Abbildungen 17 und 18). Die Konzentration der Standardlösung soll so dicht wie möglich bei derjenigen der unbekannten Lösung liegen ($0.5 \leq Q \leq 2$) und die Elektrodensteilheit s muß mit größtmögli-

cher Genauigkeit bekannt sein. Die Zahl der zur Auswertung herangezogenen Meßpunkte sollte mindestens 10 betragen.

3.3.3.3 Anwendungsbeispiele

Im vorangegangenen Abschnitt wurde u. a. festgestellt, daß bei dem hier betrachteten Auswerteverfahren (nach Gran-Liberti-Mascini) zur Erzielung annehmbarer Analysenergebnisse eine sehr enge, unbedingt zu beachtende Korrelation zwischen Analysenkonzentration und Konzentration des Standardzusatzes einerseits und dem Analysenfehler andererseits besteht. Diese Aussage und ebenso auch die Angaben zur Berechnung der Analysenfehler aus den Meßdaten selbst werden durch die unten aufgeführten Anwendungsbeispiele voll bestätigt, wobei deren Ergebnisse zweckmäßigerweise schon jetzt mit denen des Kapitels 3.3.2.3 verglichen werden sollen.

Der zunächst naheliegende - nicht unübliche! - direkte Vergleich der Qualität der beiden für die multiple Standardzumischmethode beschriebenen Auswerteverfahren (Multiparameter-Ausgleich und Geradenausgleich nach Gran-Transformation), indem identisches Datenmaterial nach beiden Verfahren ausgewertet wird, führt in der Regel zu einem fehlerhaften Schluß, da der optimale Meßbereich beider Auswerteverfahren fundamental verschieden ist.
Um dies zu unterstreichen, sind zuerst in den Tabellen 20 und 21 die zur Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich aufgenommenen Meßreihen (Chloridbestimmungen in Milch (Tabelle 15) und Orangensaft (Tabelle 16)) auch nach Gran-Liberti-Mascini ausgewertet angeführt. Die Standardabweichung der einzelnen Analysenergebnisse ist mit 8 % und 55 % (!) erwartungsgemäß sehr groß, da Q statt in dem geforderten Bereich von $0.5 \leq Q \leq 2$ hier wesentlich höher liegt.
Analog dazu führt, wie die Tabellen 22 und 23 zeigen, auch das umgekehrte Vorgehen - Datenaufnahme unter den für eine Gran-Auswertung geeigneten Bedingungen und Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich - mit Fehlerwerten von 7 % und 20 % zu ähnlich schlechten Ergebnissen.

Tabelle 20: Chlorid-Bestimmungen in Milch.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung nach Gran-Liberti-Mascini (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 10.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 1.39 mol/l
Ink. = 1.00 ml
n = 15
s = -58.62 mv/pX
σ_s = 0.15 mV/pX

Probe	CA [mg/l]	σ_E [mV]	$\sigma_{CA,E}$ [%]	ΔCA_s [%]	$\sigma_{CA,ges.}$ [%]
1	1275.42	0.50	4.77	4.31	9.08
2	1282.48	0.49	4.27	4.29	8.56
3	1392.93	0.15	2.27	3.97	6.24
4	1310.25	0.34	3.17	4.20	7.37
5	1260.91	0.59	4.59	4.36	8.95
6	1302.31	0.48	4.24	4.23	8.47
7	1259.87	0.57	4.49	4.36	8.85
8	1314.11	0.45	3.96	4.19	8.15
9	1310.24	0.44	3.91	4.21	8.11
10	1275.26	0.52	4.46	4.31	8.77
11	1286.94	0.46	4.06	4.27	8.34
12	1312.75	0.42	3.75	4.20	7.95
13	1285.02	0.49	4.07	4.28	8.35
14	1313.98	0.35	3.71	4.19	7.90
15	1380.17	0.20	2.56	4.00	6.56
16	1374.41	0.21	2.49	4.02	6.51
17	1374.65	0.21	2.92	4.02	6.94
18	1288.72	0.39	3.47	4.27	7.73
19	1317.17	0.43	3.94	4.19	8.12
20	1389.72	0.20	2.87	3.98	6.85
$\bar{x}$:	1315.38	0.39	3.70	4.19	7.89
s_{x_i}:	3.30 %				

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 115 (Datenliste 3)

**) V: Vorlage Milch

Tabelle 21: Chlorid-Bestimmungen in Orangensaft.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung nach Gran-Liberti-Mascini (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 50.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 1.39 ml
Ink. = 0.50 ml
n = 15
s = -56.50 mV/pX
σ_s = 0.50 mV/pX

Probe	CA [mg/l]	σ_E [mV]	$\sigma_{CA,E}$ [%]	ΔCA_s [%]	$\sigma_{CA,ges.}$ [%]
1	26.92	4.61	43.96	68.03	111.99
2	37.20	2.63	25.80	49.45	75.25
3	46.91	1.37	18.68	39.44	58.13
4	47.01	1.48	20.29	39.41	59.70
5	51.99	0.98	14.43	35.70	50.13
6	54.82	0.69	14.10	33.93	48.03
7	56.53	0.53	12.76	32.91	45.68
8	55.45	0.68	16.04	33.58	49.62
9	57.00	0.56	16.93	32.73	49.66
10	57.36	0.46	17.60	32.53	50.13
11	59.53	0.48	17.20	31.42	48.61
12	60.23	0.39	16.51	31.04	47.55
13	63.02	0.33	13.88	29.68	43.57
14	63.73	0.50	16.18	29.38	45.55
15	63.37	0.41	18.95	29.59	48.54
$\bar{x}$:	53.41	1.07	18.89	36.59	55.48
s_{x_i}:	19.23 %				

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 117 (Datenliste 4)

**) V: Vorlage Orangensaft

Tabelle 22: Chloridbestimmung in Milch.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 10.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 0.07 mol/l
Ink. = 0.40 ml
n = 15

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [mV]	s [mV/pX]	σ_s [%]	CA [mg/l]	σ_{CA} [%]
1	0.08	9.98	4.6	-56.61	4.3	1324	5.6
2	0.05	7.84	3.3	-57.87	3.0	1384	3.9
3	0.07	5.37	4.4	-59.12	4.0	1411	5.1
4	0.11	-1.82	8.0	-63.05	6.9	1532	8.7
5	0.11	-2.33	8.0	-63.26	6.9	1527	8.7
6	0.15	-5.40	9.9	-64.91	8.2	1585	10.5
7	0.11	-3.67	8.1	-63.97	6.9	1548	8.6
8	0.07	10.49	4.4	-56.38	4.2	1326	5.5
9	0.11	-3.55	8.4	-63.95	7.2	1553	8.9
10	0.09	-4.74	6.7	-64.54	5.7	1565	7.1
11	0.08	4.80	5.2	-59.50	4.7	1430	6.0
12	0.08	6.52	5.5	-58.59	5.0	1404	6.5
13	0.08	5.98	5.0	-58.67	4.6	1376	5.9
14	0.09	6.06	5.6	-58.73	5.1	1392	6.6
15	0.09	2.41	6.4	-60.72	5.7	1454	7.3
16	0.05	20.46	2.5	-51.15	2.6	1168	3.5
17	0.08	1.83	5.5	-61.12	4.9	1483	6.2
18	0.09	3.00	6.1	-60.38	5.4	1445	7.0
19	0.08	0.15	5.5	-61.85	4.9	1479	6.2
20	0.11	3.12	7.3	-60.36	6.5	1454	8.3
$\bar{x}$:	0.09	3.32	6.02	-60.24	5.3	1442	6.8
s_{x_i}:		6.28 mV		5.57 %		7.0 %	

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 121 (Datenliste 7)

**) V: Vorlage Milch

Tabelle 23: Chloridbestimmungen in Orangensaft.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung über einen Multiparameter-Ausgleich (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 60.000 ml **)
VA = 100.000 ml
CR = 0.014 mol/l
Ink. = 0.500 ml
n = 15

Probe	σ_E [mV]	E'' [mV]	$\sigma_{E''}$ [mV]	s [mV/px]	σ_s [%]	CA [mg/l]	σ_{CA} [%]
1	0.23	13.3	19.3	-54.1	14.3	55.5	18.4
2	0.20	12.8	16.6	-54.1	12.3	53.9	15.9
3	0.24	-23.4	31.5	-69.1	18.9	74.2	22.1
4	0.19	-32.3	25.6	-72.4	14.8	75.6	17.1
5	0.63	29.8	64.9	-47.3	56.0	45.1	76.9
6	0.15	3.1	14.3	-58.2	9.9	59.8	12.4
7	0.58	29.2	60.3	-47.8	51.5	47.4	68.4
8	0.17	-8.3	19.0	-63.0	12.4	65.7	15.0
9	0.81	36.2	72.8	-45.1	65.2	44.0	82.6
10	0.17	4.7	16.1	-57.7	11.3	58.8	14.2
11	0.15	29.1	10.2	-48.1	8.3	46.7	11.2
12	0.22	16.8	17.2	-53.0	13.0	53.3	16.9
13	0.21	42.8	11.6	-42.9	10.5	40.4	14.9
14	0.18	-13.5	21.9	-65.5	13.8	70.6	16.4
15	0.19	41.4	23.4	-47.0	8.4	39.7	18.4
$\bar{x}$:	0.29	12.1	30.2	55.01	21.4	55.4	28.1
s_{x_i} :		23.5 mV		16.7 %		21.5 %	

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 123 (Datenliste 8)

**) V: Vorlage Orangensaft

Die in den Tabellen 24 und 25 enthaltenen Chloridbestimmungen sind dagegen - ausgehend von den schon den Tabellen 22 und 23 zugrundeliegenden Meßdaten - mit dem diesen Meßreihen adäquaten Auswerteverfahren, dem Gran-Verfahren, ermittelt worden. Ein Blick auf diese beiden Tabellen (ebenso natürlich auch auf die Tabellen 20 und 21, in denen sehr ungünstige Meßreihen mit dem hier betrachteten Verfahren ausgewertet wurden) zeigt, daß die aus den jeweiligen Meßpunktfolgen nach Gleichung (70) berechneten Standardabweichungen gut mit den entsprechenden experimentellen Werten übereinstimmen.

Mit diesen Ergebnissen ist nun ein sinnvoller Vergleich beider Auswerteverfahren möglich, da zur Datenaufnahme bis auf den Standardzusatz alle sonstigen Randbedingungen - wie TISAB-Zusatz, Zusatz von $NH_4Fe(SO_4)_2$ bei Orangensaft, Meßkette und Meßgerät - gleich gewählt wurden.

Der Vergleich der entsprechenden Tabellen (24 mit 15 (S. 54) und 25 mit 16 (S. 56)) zeigt nun, daß die jeweiligen s_{x_i}-Werte in etwa übereinstimmen. Die s_{x_i}-Werte der Tabellen 24 und 25 können jedoch bei dem hier angewandten Auswerteverfahren nicht als Gesamtfehler angesehen werden, sondern es müssen die Fehlerbeträge nach (72), die aus der Unsicherheit der eingesetzten Elektrodensteilheit s resultieren, hinzu addiert werden.

Damit ergeben sich - auch wenn wie hier im optimalen Meßbereich gearbeitet wird - beim Auswerten über Gran-Transformation generell etwas höhere Analysenfehler als wenn geeignete Meßreihen über den Multiparameter-Ausgleich ausgewertet werden. In welchem Maße mit höheren Analysenfehlern zu rechnen ist, hängt im Wesentlichen von der Genauigkeit ab, mit der für das in Frage kommende Analysenmedium die Elektrodensteilheit s bestimmt werden kann (vergleiche die Spalten 5 der Tabellen 24 und 25).

Noch andere Anwendungsbeispiele anzuschließen, um die Leistungsfähigkeit des Gran-Verfahrens auch bei niedrigen und noch nicht im linearen Meßbereich liegenden Analysenkonzentrationen (siehe z. B. die Fluoridbestimmungen in Tabelle 19) überprüfen zu können, schien nicht sinnvoll, da durch den relativ eng begrenzten, nahe bei der Analysenkonzentration selbst liegenden optimalen Meßbereich kaum sichere Meßpunkte erhalten werden können. Damit eignet sich dieses hier behandelte Auswerteverfah-

Tabelle 24: Chlorid-Bestimmungen in Milch.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung nach Gran-Liberti-Mascini (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 10.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = 0.07 mol/l
Ink. = 0.40 ml
n = 15
s = -58.62 mV/pX
σ_s = 0.15 mV/pX

Probe	CA [mg/l]	σ_E [mV]	$\sigma_{CA,E}$ [%]	ΔCA_s [%]	$\sigma_{CA,ges.}$ [%]
1	1388.24	0.07	0.57	0.34	0.91
2	1407.88	0.05	0.40	0.34	0.74
3	1394.97	0.06	0.51	0.34	0.85
4	1393.28	0.11	0.88	0.34	1.22
5	1382.19	0.11	0.96	0.34	1.30
6	1384.71	0.09	0.76	0.34	1.10
7	1380.96	0.11	0.86	0.34	1.20
8	1396.56	0.07	0.54	0.34	0.88
9	1387.21	0.11	0.85	0.34	1.19
10	1380.16	0.09	0.77	0.34	1.12
11	1401.94	0.07	0.62	0.34	0.96
12	1403.79	0.08	0.67	0.34	1.01
13	1374.79	0.07	0.58	0.34	0.92
14	1388.83	0.08	0.62	0.34	0.96
15	1388.43	0.09	0.73	0.34	1.07
16	1407.14	0.08	0.62	0.34	0.96
17	1404.82	0.07	0.58	0.34	0.92
18	1389.03	0.08	0.69	0.34	1.03
19	1378.97	0.08	0.65	0.34	1.00
20	1399.90	0.10	0.82	0.34	1.16
$\bar{x}$:	1391.71	0.08	0.68	0.34	1.02
s_{x_i}:	0.72 %				

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 121 (Datenliste 7)

**) V: Vorlage Milch

Tabelle 25: Chlorid-Bestimmungen in Orangensaft.
Multiple Standardzumischmethode, Auswertung nach Gran-Liberti-Mascini (AL: ± 0.1 mV) *)

V = 60.00 ml **)
VA = 100.00 ml
CR = $1.39 \cdot 10^{-2}$ mol/l
Ink. = 0.50 ml
n = 15
s = -56.50 mV/pX
σ_s = 0.50 mV/pX

Probe	CA [mg/l]	σ_E [mV]	$\sigma_{CA,E}$ [%]	ΔCA_s [%]	$\sigma_{CA,ges.}$ [%]
1	58.73	0.21	1.77	1.14	2.92
2	57.20	0.19	1.60	1.15	2.76
3	57.76	0.23	2.05	1.15	3.20
4	55.37	0.20	1.70	1.17	2.88
5	55.65	0.21	1.65	1.15	2.80
6	57.51	0.14	1.24	1.15	2.40
7	59.24	0.20	1.65	1.14	2.79
8	57.22	0.17	1.51	1.16	2.67
9	58.46	0.20	1.62	1.14	2.76
10	57.17	0.16	1.34	1.16	2.50
11	57.94	0.16	1.38	1.15	2.53
12	58.03	0.20	1.68	1.15	2.83
13	59.18	0.24	2.07	1.13	3.20
14	58.66	0.18	1.47	1.15	2.62
15	57.31	0.16	1.34	1.15	2.49
$\bar{x}$:	57.82	0.19	1.61	1.15	2.76
s_{x_i}:	1.70 %				

*) Meßdaten, siehe im Anhang S. 123 (Datenliste 8)

**) V: Vorlage Orangensaft

ren nur für höhere, voll im linearen Ansprechbereich der ionensensitiven Indikatorelektrode liegende Analysenkonzentrationen.

4. VERGLEICHENDE BETRACHTUNG ALLER DISKUTIERTEN MESS- UND AUSWERTEMETHODEN HINSICHTLICH IHRER ANWENDBARKEIT UND IHRER ERZIELBAREN GENAUIGKEIT

Zur abschließenden Beurteilung der in Kapitel 3 behandelten Bestimmungsverfahren mit Hilfe ionensensitiver Elektroden ist es sinnvoll, zunächst einen Blick auf Tabelle 26 zu werfen. Ausgehend von den jeweils abgeleiteten Fehlerbeziehungen - die anhand zahlreicher experimenteller Meßreihen belegt wurden - sind hier die mit den verschiedenen Verfahren erreichbaren Analysengenauigkeiten tabelliert.

Man sieht, daß generell ein multipler Standardzusatz mit anschließendem Multiparameter-Ausgleich die besten Ergebnisse liefert. Doch auch die anderen angeführten Analysenverfahren sind recht leistungsfähig.

Bereits mit einer einmaligen Potentialdifferenzmessung nach Bestimmung der Elektrodenparameter E'' und s (Verfahren 1) können Analysenergebnisse mit einer Genauigkeit von 1.5 % bis 2.5 % erzielt werden. Konzentrationen außerhalb des linearen Ansprechbereichs der Elektrode sind mit diesem Verfahren allerdings nicht erfaßbar. Mit Hilfe der Fehlerfortpflanzungsrechnung (Kapitel 3.1.2) können jedoch solche etwaigen systematischen Abweichungen sowie auch einzelne Ausreißer in den Eichmessungen zuverlässig über die dann erhöhten σ_E-, $\sigma_{E''}$- und σ_s-Werte erkannt und daraus resultierende Fehler im Endergebnis ausgeschlossen werden. Dies gilt nicht für eine Fehlmessung in der Analysenlösung selbst.

Für alle im linearen Meßbereich und innerhalb der verwendeten Eichkonzentrationen liegenden Analysenkonzentrationen handelt es sich also um ein einfach handhabbares und schnell arbeitendes Analysenverfahren, bei dem keine weiteren Randbedingungen beachtet werden müssen. Im automatisierten Routinebetrieb (siehe Kapitel 6.5.2.2) können hiermit ziemlich hohe Probenfrequenzen (ca. 40 Analysen pro Stunde) erzielt werden. Dennoch sollte diese Bestimmungsmethode möglichst auf "reine" Analysenlösungen oder solche, deren Zusammensetzungen gut in Eichlösungen simuliert werden können, beschränkt bleiben, da die Elektrodenparameter E'' und s in hohem Maße auch von den Begleitstoffen der Analysenlösung beeinflußt werden. (Vergleiche z. B. die Werte von E'' und s, die einmal bei der Milchanalyse (Tabelle 15, S. 54) und zum anderen bei der Orangensaftanalyse (Tabelle 16, S. 56) mit derselben Meßkette erhalten wurden.)

Tabelle 26: Erreichbare Analysengenauigkeiten verschiedener mit ionensensitiven Elektroden anwendbarer Bestimmungsverfahren

Verfahren	max. erreichbare Genauigkeit in CA [%] *) AL: ± 0.1 mV	AL: ± 0.5 mV	Bedingungen
1: Eichung	1.5 - 2.5	4 - 7.5	———
2: Einfacher Standardzusatz	0.7	2.5	$Q \geq 8 : \sigma_E/\sigma_S \leq 1$, VR/VA ≤ 0.5 $Q \geq 20 : 1 < \sigma_E/\sigma_S \leq 2$, VR/VA ≤ 0.5 **) $Q \geq 35 : 2 < \sigma_E/\sigma_S \leq 3$, VR/VA ≤ 0.5
3: Multipler Standardzusatz Gran-Verfahren (n = 20)	0.7	3.0	$0.5 \leq Q \leq 2$ **)
4: Multipler Standardzusatz Multiparameter-Verfahren (n = 20)	0.5	2.5	$40 \leq Q \leq 200$ **)

*) Die Fehlerangaben gelten für einwertige Ionen; für zweiwertige Ionen erhöht sich der Fehler bei allen Verfahren etwa um den Faktor 2.

**) $Q = \frac{CR \cdot VR_{max}}{CA \cdot VA}$

Überraschend gute Ergebnisse lassen sich auch mit der einfachen Standardzumischmethode (Verfahren 2) erhalten. Allerdings ist die maximal erreichbare Analysengenauigkeit von 0.7 % nur in enger Kombination des Verfahrens mit einer Eichung der verwendeten Meßkette und einer Probemessung zu erzielen, denn nur dann können die doch relativ diffizielen Randbedingungen hinsichtlich des richtigen Meßbereichs (Zudosierbedingungen) auch eingehalten werden. Zusätzlich muß noch beachtet werden, daß weder das Auswerteverfahren noch die Fehlerrechnung (Kapitel 3.2) eine Kontrolle der beiden Analysenmeßwerte hinsichtlich einer systematischen oder sonstigen Fehlmessung erlauben. Folgerichtig bleibt daher auch diese Bestimmungsmethode - (ebenso wie Verfahren 1) - auf voll im linearen Meßbereich liegende Analysenkonzentrationen und auf solche Analysenmedien beschränkt, für die die aus einer Eichung gewonnenen Elektrodenparameter zuverlässig übertragen werden können.
Zusammenfassend läßt sich sagen, daß das Verfahren 2 sehr leistungsfähig sein kann; es müssen jedoch eine Reihe von Randbedingungen und Einschränkungen beachtet werden. Die dazu notwendigen Voruntersuchungen scheinen allerdings - bei Berücksichtigung des Verhältnisses von Arbeitsaufwand und resultierendem Informationsgehalt - nur für den Routinebetrieb lohnend zu sein.

Jeder Analytiker wird sich natürlich überlegen, ob es nicht doch sinnvoller ist, an Stelle des Verfahrens 2 und den dabei zur Erzielung guter Analysenergebnisse benötigten Voruntersuchungen, gleich ein zwar etwas aufwendigeres, insgesamt aber doch informativeres und sichereres Bestimmungsverfahren, wie die multiple Standardzumischmethode, zu wählen. Durch die Vielzahl der zur Auswertung herangezogenen Meßpunkte machen sich zum einen einzelne Fehlmessungen oder etwaige systematische Abweichungen meist wesentlich weniger im Endergebnis bemerkbar und zum anderen können diese mit Hilfe von Fehlerfortpflanzungsrechnungen (Kapitel 3.3.2.2 und 3.3.3.2) sofort erkannt und gegebenenfalls eliminiert werden.

Die Auswertung nach Gran-Liberti-Mascini (Verfahren 3) ermöglicht bei Verwendung eines hochauflösenden Meßgerätes und bei Einhalten der in Tabelle 16 aufgeführten Randbedingung sichere Analysenergebnisse mit einer Genauigkeit bis 0.7 %.
Da jedoch zur Auswertung die Elektrodensteilheit s benötigt wird, ist die Anwendung des Verfahrens auch hier wieder auf solche Analysenlösungen be-

schränkt, für die dieser Wert zuverlässig bestimmt werden kann. Weitere Einschränkungen ergeben sich aus der oben schon erwähnten und unbedingt zu beachtenden Randbedingung. Wegen des relativ eng begrenzten optimalen Meßbereichs muß meist vor der eigentlichen Analysenbestimmung noch eine Probemessung vorgenommen werden. Zum anderen dürfte auch dieses Verfahren - diesmal wegen der Lage des optimalen Meßbereichs (nämlich nahe bei der Analysenkonzentration selbst) - kaum bei niedrigen, nicht mehr im linearen Meßbereich liegenden Analysenkonzentrationen anwendbar sein.

Wesentlich breitere Einsatzmöglichkeiten bietet die Auswertung einer mit der multiplen Standardzumischmethode erstellten Meßpunktfolge nach dem Multiparameter-Ausgleich (Verfahren 4). Der für dieses Verfahren ermittelte optimale Meßbereich von $40 \leq Q \leq 200$ (siehe Tabelle 26) ist so weit gespannt, daß er beim Aufnehmen einer Meßreihe relativ problemlos berücksichtigt werden kann.

Die hiermit erreichbare Analysengenauigkeit von 0.5 % ist ebenfalls sehr zufriedenstellend und bietet leichte bis deutliche Verbesserungen gegenüber den anderen vorgestellten Meß- bzw. Auswerteverfahren. Hinzu kommt, daß bei diesem Auswerteverfahren, natürlich in Kombination mit einer hierfür geeigneten Meßpunktfolge, als einzigem Verfahren ein Rückschluß auf Analysenkonzentrationen, die außerhalb des linearen Meßbereichs liegen, möglich ist. In diesem Fall müssen allerdings, wie auch die Ergebnisse der Tabelle 19 zeigen, höhere Analysenfehler in Kauf genommen werden.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit wurden vier verschiedene, gebräuchliche Bestimmungs- bzw. Auswerteverfahren unter Benutzung ionensensitiver Elektroden (Eichkurven-Verfahren, einfache Standardzumischmethode und multiple Standardzumischmethode mit zwei Auswerteverfahren) hinsichtlich ihrer Leistungsfähigkeit untersucht.

Ausgehend von den dazu für jedes Verfahren abgeleiteten, mathematisch exakten und experimentell belegten, Fehlerbeziehungen konnten die folgenden Informationen erarbeitet werden:

1. Die maximal erreichbare Analysengenauigkeit hängt eng mit der Meßgenauigkeit des verwendeten Meßgerätes zusammen. Sie liegt bei einer Meßgenauigkeit von $\pm$ 0.1 mV bei einwertigen Ionen zwischen 0.5 % und 2.5 %.

2. Jedes der Standardzumischverfahren hat einen individuellen optimalen Meßbereich. Dieser wurde über Extremasuche der einzelnen Fehlerfunktionen bestimmt. Wird dieser optimale Meßbereich beim Aufnehmen einer Meßpunktfolge nicht beachtet, so resultieren Analysenfehler, die oftmals um ein Vielfaches die maximal erreichbare Analysengenauigkeit (bis hin zur Unsinnigkeit) überschreiten.

Zusätzlich bieten die abgeleiteten Fehlerbeziehungen auch in direkter Kombination mit einer Analysenbestimmung selbst unübersehbare Vorteile:

1. Sie ermöglichen es, parallel zu jeder Analysenbestimmung auch den zugehörigen Fehlerbetrag anzugeben. Da dieser Fehlerbetrag - wie gezeigt wurde - nicht immer allein von der aktuellen Genauigkeit in der Potentialdifferenzmessung abhängt, ist nur mit Hilfe dieser Funktionen eine wirklich aktuelle und korrekte Fehlerangabe möglich. Die Zuverlässigkeit steigt mit der Zahl der zur Auswertung herangezogenen Meßpunkte.

2. Wird eine Vielzahl von Meßpunkten zur Analysenbestimmung herangezogen, so können mit Hilfe der einzelnen Fehlerbeziehungen über die

direkt aus dem Datenmaterial ermittelte Meßgenauigkeit etwaige Fehlmessungen oder Ausreißer erkannt und gegebenenfalls eliminiert werden.

Insgesamt ist deutlich geworden, daß mit den vorgestellten und einfach zu realisierenden Analysentechniken bei Beachtung der erforderlichen Meßbereiche und Einschränkungen gute bis sehr gute Analysenergebnisse erzielt werden können. Ein unkritischer und unüberlegter Einsatz von ionensensitiven Elektroden - und das muß deutlich gesagt werden - kann jedoch zu völligen Fehlinformationen führen.

Gelegentlich sind in der Literatur [1,71] noch die in dieser Arbeit nicht behandelten subtraktiven Analysentechniken erwähnt. Bei nicht zu niedrigen Analysenkonzentrationen und besonders bei instabilen Standardlösungen wird dabei die Konzentration des zu bestimmenden Ions einmal oder auch mehrfach durch Zusatz eines Reagenzes, das das zu bestimmende Ion komplexiert oder ausfällt, variiert. Es handelt sich also - im Vergleich zu den in den vorangegangenen Kapiteln ausführlich diskutierten additiven Zumischtechniken - um ein umgekehrtes Vorgehen. Auswerteverfahren, Fehlerfortpflanzungsrechnungen und die Bestimmung der jeweils optimalen Meßbereiche können daher analog abgeleitet werden. Auch die zu erzielenden Analysengenauigkeiten dürften mit denen der entsprechenden additiven Zumischtechniken übereinstimmen.

6. EXPERIMENTELLE DETAILS, PROGRAMMBESCHREIBUNGEN

6.1 Probenvorbereitung

Alle zum Aufnehmen der Meßreihen benötigten Hilfs- bzw. Reagenzlösungen wurden aus den entsprechenden p.a.-Substanzen (Fa. E. Merck, Darmstadt) durch Einwiegen und Auffüllen mit doppelt destilliertem Wasser bzw. durch Ansetzen von Verdünnungsreihen erhalten.

Die auf den Chlorid-Gehalt untersuchte Milch war käufliche H-Milch (1.5 % Fett i. T., Fa. Grieb, Gießen); desgleichen wurde käuflicher Orangensaft (Fa. K.Rapp & Sohn, Bad Vilbel) verwendet. Die Proben einer Serie stammten aus jeweils einer bzw. mehreren vorher gut gemischten Flaschen. Herkunft und Zusammensetzung des auf den Fluorid-Gehalt analysierten Blutersatzmediums wurden bereits auf Seite 59 genauer beschrieben.

Als Pufferlösungen zur Erzielung einer jeweils konstanten Ionenstärke (TISAB-Lösungen) wurden Lösungen der folgenden Salze bzw. Salzgemische verwendet:

KNO_3
$NaNO_3$
$Na_2HPO_4 \cdot 12\ H_2O$ / KH_2PO_4 (226/100)

Die Konzentrationen dieser TISAB-Lösungen wurden immer so gewählt, daß sich nach Zusatz zur Analysenlösung eine etwa 1 bis 2 molare Meßlösung ergab. Wurde mit einer Zumischtechnik gearbeitet, so wurde auch die Ionenstärke der Standardlösung mit Hilfe des eingesetzten Puffers in etwa der der Meßlösung angepaßt. Insgesamt mußte hierbei darauf geachtet werden, daß durch die hoch konzentrierten TISAB-Lösungen keine unerwünschten, das Meßergebnis verfälschende Fremdionen eingeschleppt werden. (Es sei z. B. darauf hingewiesen, daß in 100 ml einer 1-molaren KNO_3-Lösung von p.a.-Qualität bis zu 0.1 mg Chloridionen (0.001 %) enthalten sein können. Dies entspräche bei einer Analysenkonzentration von 10^{-4} mol/l (ca. 35 mg/l) und einer Vorlage von 50 ml schon einem systematischen Fehler von 6 %.)

Größere Probenserien wurden meistens gemeinsam vorbereitet und dann mit Hilfe des Magazin-Probenwechslers E 503 der Firma Metrohm automatisch ab-

gearbeitet.
Das Probenwechslersystem transportiert die einzelnen Probenbecher, die dann gleichzeitig als Meßzelle dienen, an den Titrationsort. Während des Meßvorgangs wurde mechanisch gerührt. Bei jedem Wechsel zu einer neuen Probe wurde die Meßkette gespült, um Verschleppungsfehler möglichst klein zu halten. In diesen Ablauf konnten weitere Operationen, wie Verdünnen, Dosieren von TISAB-Lösungen oder das Aufschneiden der mit einer Folie verschlossenen Probenbecher, integriert werden.
Besonders wenn bei niedrigen Analysenkonzentrationen mit längeren Meßzeiten gerechnet werden muß, ist das Verschließen der Probenbecher sehr wichtig, um z. B. eine Verdunstung des Wassers und damit eine Verfälschung der zu bestimmenden Konzentration zu verhindern.

Das Ansetzen aller Hilfs- bzw. Reagenzlösungen sowie das Vermessen der Analysenlösungen selbst wurde immer bei Raumtemperatur vorgenommen.

6.2 Reagenzdosierung

Zur Dosierung der Reagenzien, vor allem zur Dosierung der Standardlösungen, wurde der Metrohm Dosimat E 535 (ferngesteuerte Motor-Kolbenbürette bestehend aus elektronischem Steuergerät und mechanischem Bürettenteil) benutzt.

Der Hersteller gibt für die hier meist gewählte 10-ml-Bürette eine Genauigkeit von 0.2 % und eine Reproduzierbarkeit von 0.05 % (bezogen auf das gesamte Zylindervolumen) an.

6.3 Elektroden

Eine Elektrodenmeßkette ist immer aus einer Meßelektrode (hier der ionensensitiven Elektrode) und einer geeigneten, ein konstantes Potential aufweisenden Referenzelektrode zusammengesetzt.
Als ionensensitive Indikatorelektroden wurden die Elektroden von Metrohm EA 306-F, EA 306-Cl und EA 306-Pb eingesetzt.

Als Referenzelektrode wurde in der Regel eine Silber/Silberchlorid-Elektrode (Metrohm EA 437, ges. an KNO_3) benutzt. Beim Vermessen viskoser Analysenlösungen (Fluoridbestimmung in Blutersatz) jedoch wurde unter Einhaltung eines konstanten pH-Wertes in der Meßlösung eine pH-selektive Glaselektrode (Metrohm EA 109) als Referenzelektrode gewählt, um die sonst unkontrollierbaren Änderungen des Diffusionspotentials am Diaphragma der Bezugselektrode zu vermeiden.

6.4 Potentialdifferenzmessung

Für manuelle Testmessungen wurden das Knick-Labor-pH-Meter, das eine Meßgenauigkeit von 0.5 mV bis 1 mV erlaubt, und das Metrohm Präzisions pH-Meter E 510, das schon eine Meßgenauigkeit von 0.2 mV bietet, eingesetzt.

Für vollautomatisch abzuarbeitende Meßreihen wurden der Metrohm Titroprint E 475 und das Metrohm Ion Meter E 600 benutzt. Diese beiden Geräte werden detaillierter im folgenden Abschnitt, in dem Gerätekombinationen und Arbeitsabläufe für ein vollautomatisches Messen vorgestellt werden, beschrieben.

6.5 Gerätekombinationen, Arbeitsabläufe

6.5.1 Auf Basis des Titroprint E 475

Der Metrohm Titroprint E 475 ist ein digital arbeitender Titrator mit vorwählbarer Wartezeit für die Gleichgewichtseinstellung des chemischen Systems sowie möglichem Volumenvorlauf bis zum Digitalarbeitsbereich und Volumen-Stop. Die Meßdaten fallen als relative Größen in pH- oder mV-Einheiten an; der erste Meßwert wird willkürlich auf Null gesetzt. Die Meßgenauigkeit beträgt je nach Einstellung 0.5 mV oder 1 mV.

Der Titrator wurde weniger für direktpotentiometrische Messungen mit Hilfe ionensensitiver Elektroden, sondern vor allem für solche digitalen Titra-

tionen, bei denen über die maximale Potentialdifferenzänderung auf die vorliegende Analysenkonzentration geschlossen werden kann, konzipiert. Er kann dennoch beim Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden für die einfache und die multiple Standardzumischmethode, so wie sie in den Kapiteln 3.2 und 3.3 beschrieben wurden, eingesetzt werden. Man muß sich jedoch darüber im Klaren sein, daß damit, bedingt durch die geringe Meßgenauigkeit, von vorneherein nur Analysengenauigkeiten bis bestenfalls 2.5 % (bei Ionen mit einfacher Ladung) erzielt werden können.

Um eine definierte Anzahl von Proben selbständig abarbeiten zu können, wurde der Titroprint mit dem Metrohm Probenwechsler E 503 und dem zugehörigen Steuergerät E 543 kombiniert. Die anfallenden Meßdaten wurden sämtlich im on-line-Betrieb direkt einem programmierbaren Tischrechner zugeführt und sofort ausgewertet. Aufgrund der programmiert arbeitenden Bandkassette des Rechners konnten alle Meßdaten gespeichert und damit dokumentiert werden. Damit bot sich die Möglichkeit, auch noch später weitere Auswerteverfahren zu testen oder spezielle andere Untersuchungen anzuschließen.
In Abbildung 20 ist die hier diskutierte Geräteanordnung in einem Blockdiagramm dargestellt.

Da die Steuerung des Meßsystems - Inkrementzugabe, Wartezeit vor jeder Potentialdifferenzübernahme, Titrationsende, Füllen der Bürette und Probentransport - sowie die Datenübergabe an den Rechner titratorseitig erfolgt, muß die Programmierung des Rechners dem Gesamtablauf entsprechend angepaßt werden.

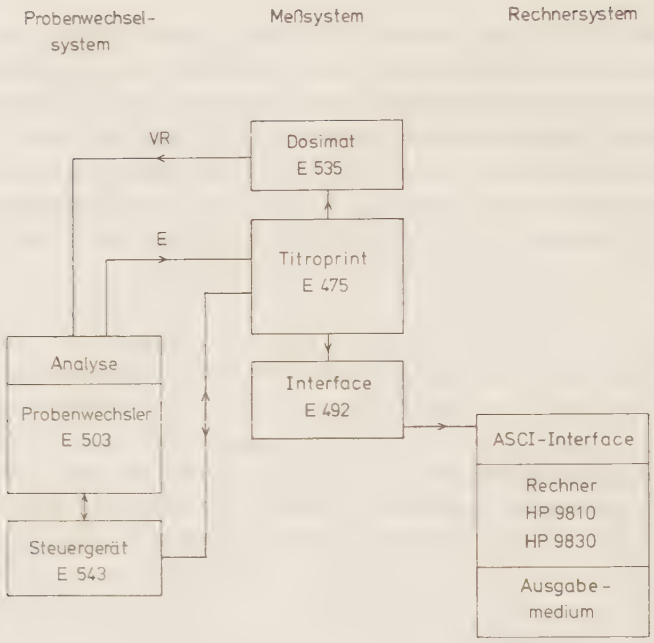


Abb. 20: Blockdiagramm des vollautomatischen digitalen Meßsystems auf Basis des Metrohm Titroprint E 475

6.5.1.2 Programmbeschreibung: Vollautomatisches Messen mit dem Titroprint E 475

Die Aufgabe des Programms besteht hier zunächst lediglich darin, die anfallenden Titrationsdaten, und zwar die Probennummer P, das ausgestoßene Volumen des Standards VR und die resultierende Potentialdifferenz E zu übernehmen und abzuspeichern. Ist eine Probe abgearbeitet, was entweder aus dem Wechsel der Probennummer oder über Mitzählen der bis hierhin erhaltenen Datenzahl erkannt wird, so schließt sich die Auswertung mit Fehlerrechnung an. Dabei muß darauf geachtet werden, daß der Rechner

immer wieder rechtzeitig zur Datenübernahme bereit ist, ansonsten gehen die zwischenzeitlich neu anfallenden Meßdaten verloren.
Wird das Ende der Titration am Wechsel der Probennummer erkannt, so darf die zur Auswertung benötigte Rechenzeit nicht länger als die eingestellte Wartezeit vor jeder Potentialübernahme betragen. Diese relativ kurze Zeit dürfte jedoch nur zur Auswertung und Fehlerberechnung bei der einfachen Standardzumischmethode genügen.
Im anderen Fall, wenn das Ende einer Probe an der Zahl der übernommenen Meßdaten erkannt wird, steht eine wesentlich längere Zeit zur Auswertung und zu sonstigen Rechnungen zur Verfügung. Bei der hier vorgestellten Gerätekombination (Abbildung 20) wird zum Probentransport, inklusive dem Füllen der Bürette und dem Spülen der Meßkette, etwa 1 Minute benötigt. Diese Zeit, die durch Einstellen am Steuergerät noch innerhalb gewisser Grenzen variiert werden kann, genügt für alle in den Kapiteln 3.2 und 3.3 diskutierten Auswerteverfahren und Fehlerfortpflanzungsrechnungen. Lediglich die Auswertung über den Multiparameter-Ausgleich kann bei einer ungünstigen und sehr fehlerbehafteten Meßreihe infolge erhöhter Iterationszahlen gelegentlich etwas längere Rechenzeiten benötigen.
Müssen generell längere Rechenzeiten einkalkuliert werden, so ist es in solchen Fällen rationeller und sicherer zunächst nur die anfallenden Meßdaten zu übernehmen und abzuspeichern und die Auswertung am Schluß, wenn alle Proben abgearbeitet sind, für alle Analysen gemeinsam anzuschließen.

Den gesamten Arbeitsablauf - die Auswertung wird für jede Probe direkt im Anschluß an die Messung vorgenommen, der Wechsel der Probennummer wird nicht abgewartet - zeigt das Flußdiagramm in Abbildung 21. Hierin sind Hinweise auf Kommentare (COM) enthalten, die direkt anschließend erklärt werden.

COM 1:
Dateneingabe: Zur Datenübernahme werden nur die Anzahl der aufzunehmenden Meßpunkte n und die Probenzahl PZ benötigt. Zur Auswertung der aufgenommenen Meßreihe werden natürlich noch die anderen Randbedingungen benötigt (V, VA, CR, etc., siehe Kopf der entsprechenden Ergebnistabellen), die auch an dieser Stelle eingegeben werden.

COM 2:
M: aktuelle Meßpunktzahl. Sie wird vor Beginn jeder neuen Probe auf 1

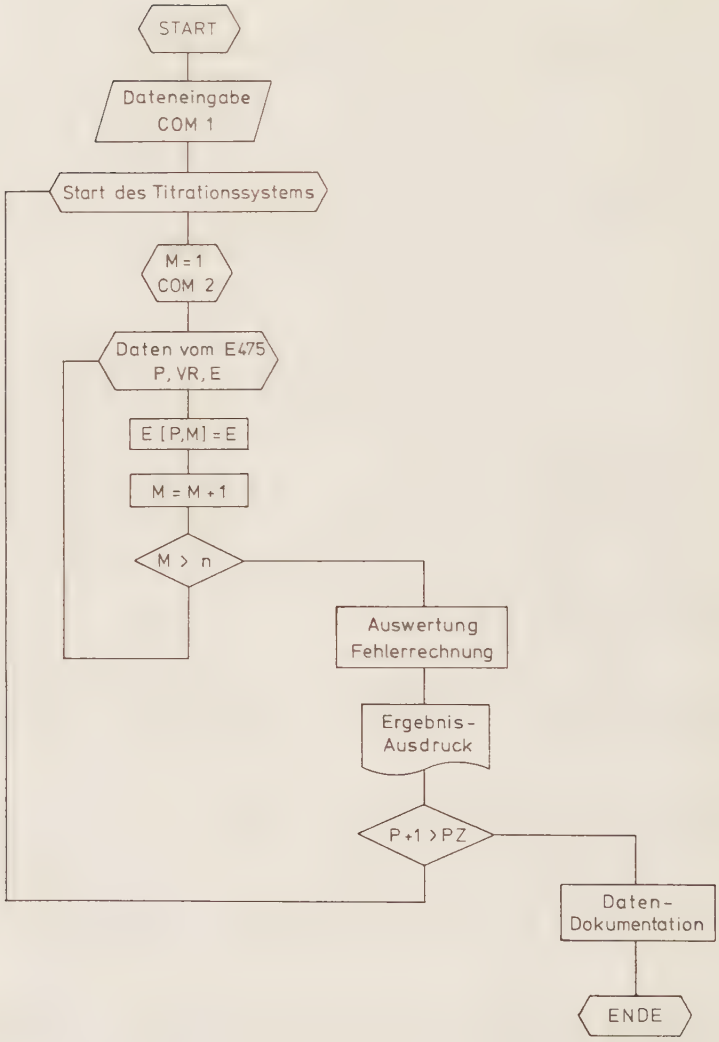


Abb. 21: Flußdiagramm: Vollautomatisches Messen auf Basis des Metrohm Titroprint E 475 (Abb. 20)

gesetzt, um durch Mitzählen der übernommenen Daten frühzeitig mit der Auswertung beginnen zu können.

6.5.2 Auf Basis des Metrohm Ion Meter E 600

Das Metrohm Ion Meter E 600 ist ein hochauflösendes mV-Meter mit eingebautem Digitalausgang, das eine Meßgenauigkeit von 0.1 mV bietet. Es eignet sich damit besonders für Analysentechniken, bei denen ionensensitive Elektroden direktpotentiometrisch eingesetzt werden. Hiermit können nun auch die Analysengenauigkeiten erreicht werden, wie sie in Spalte 2 der Tabelle 26 (S. 91) aufgeführt sind.

Dieses Gerät wurde mit Bürette, Probenwechsler und Rechner, sowie ergänzend mit einer logischen Anpassung des Rechnerimpulses an das Eingangssignal des Steuergerätes [72] und einer Bürettenimpulssteuerung [72], zu einem aktiv vom Rechner steuerbaren, voll automatisiert arbeitenden Meßsystem kombiniert (siehe Abbildung 22). Der Rechner hat hier also neben Datenübernahme und Auswertung noch die Aufgabe über einen output-Befehl die schrittmotorbetriebene Kolbenbürette zu steuern und mit einem weiteren Kommando an das Steuergerät den Probenwechsler zu aktivieren. Dieser senkt daraufhin automatisch die abgearbeitete Probe ab, spült die Meßkette und transportiert eine neue Probe zum Titrierkopf, was dem Rechner durch ein Signal bestätigt wird.

Diese hier vorgestellte Gerätekombination erlaubt eine völlig freie Gestaltung des gewünschten Arbeitsablaufs und kann daher - jeweils optimal dem aktuellen Analysenproblem angepaßt - für alle im Kapitel 3 diskutierten Analysentechniken eingesetzt werden. Insbesondere ist hervorzuheben, daß der Rechner hier auch die Funktion eines Gleichgewichtstitrators übernehmen kann, d. h. es ist eine individuelle Anpassung des Zeitpunkts der Potentialübernahme an das jeweilige Ansprechverhalten der Indikator-Elektrode möglich. Schon Anfält und Jagner [73] haben ein solches System beschrieben, bei dem zugleich über eine entsprechende Mittelwertbildung eine Verringerung statistischer Schwankungen und eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses erfolgt.

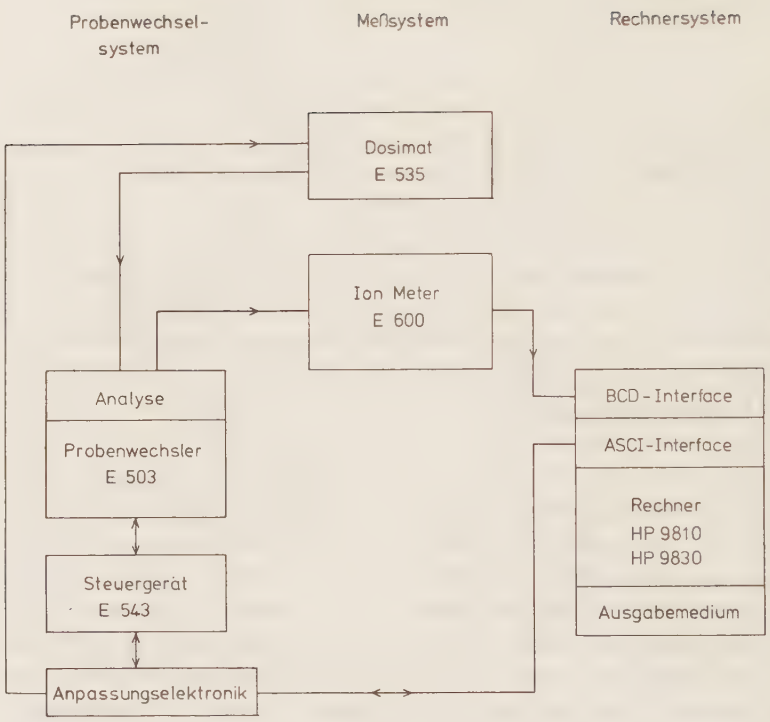


Abb. 22: Blockdiagramm eines vollautomatischen Systems für die Direktpotentiometrie mit ionensensitiven Elektroden

Gerade für den Einsatz ionensensitiver Elektroden hat sich ein solches Vorgehen sehr bewährt, da bei der Aufnahme einer Meßpunktfolge, bedingt durch die oftmals hohen Konzentrationsunterschiede (z. B. multiple Standardzumischmethode und Auswertung nach dem Multiparameter-Ausgleich), jeweils sehr unterschiedliche Potentialeinstellzeiten abgewartet werden müssen.

Der Arbeitsablauf für die Potentialdifferenzmessung (Abwarten bis Potentialkonstanz mit Mittelwertbildung) wird in dem folgenden Abschnitt 6.5.2.1 näher erläutert. In den Abschnitten 6.5.2.2 und 6.5.2.3 sind

weitere Programmbeschreibungen enthalten; sie zeigen die Arbeitsweise des voll automatisierten und voll rechnergesteuerten Meßsystems einmal, wenn in einem festgelegten Rhythmus abwechselnd die Eichfunktion der Elektrode und Analysenkonzentrationen bestimmt werden sollen (in diesem Fall werden Bürette und das zugehörige, im Block Anpassungselektronik enthaltene Steuerteil (siehe Abbildung 22) nicht benötigt) und zum anderen, wenn die Bestimmung von Analysenkonzentrationen unter Anwendung einer Zumischtechnik beabsichtigt ist.

Natürlich sind auch Kombinationen verschiedener Analysenverfahren möglich und sinnvoll. Hierfür werden keine Programmbeschreibungen angeführt. Entsprechende Programme können jedoch leicht aus den in den folgenden Abschnitten beschriebenen Programmabläufen aufgebaut werden.

6.5.2.1 Programmbeschreibung: Potentialdifferenzmessung

Die Aufgabe des für alle Analysentechniken benötigten Programmteils zur Potentialdifferenzmessung besteht darin, mehrmals in bestimmten, äquidistanten Zeitabständen die aktuelle Potentialdifferenz der Meßkette zu übernehmen, diese aufzusummieren und den resultierenden Wert mit einem weiteren, genauso bestimmten Wert, zu vergleichen. Stimmen diese beiden Größen innerhalb der gewünschten und möglichen Genauigkeit überein, d. h. es ist Potentialkonstanz erreicht, so wird durch Mittelwertbildung die aktuelle Potentialdifferenz festgesetzt. Ist eine Potentialkonstanz noch nicht erreicht, dann werden Meßvorgang und Summenbildung nach Umbesetzen der Summe 2 auf Summe 1 und Bilden einer neuen Summe 2 wiederholt. Durch Mitzählen der Summenvergleiche und Abbruch nach Überschreiten einer festgesetzten Höchstzahl wird verhindert, daß instabile Meßsysteme die Titrationsdauer unangemessen verlängern. Die so resultierenden Potentialdifferenzen werden - wegen des verminderten Informationsgehaltes - entsprechend markiert.

Diese hier kurz umrissene Programmbeschreibung ist in einem Flußdiagramm in Abbildung 23 skizziert. Die darin enthaltenen Hinweise auf Kommentare (COM) stehen für die folgenden Erläuterungen.

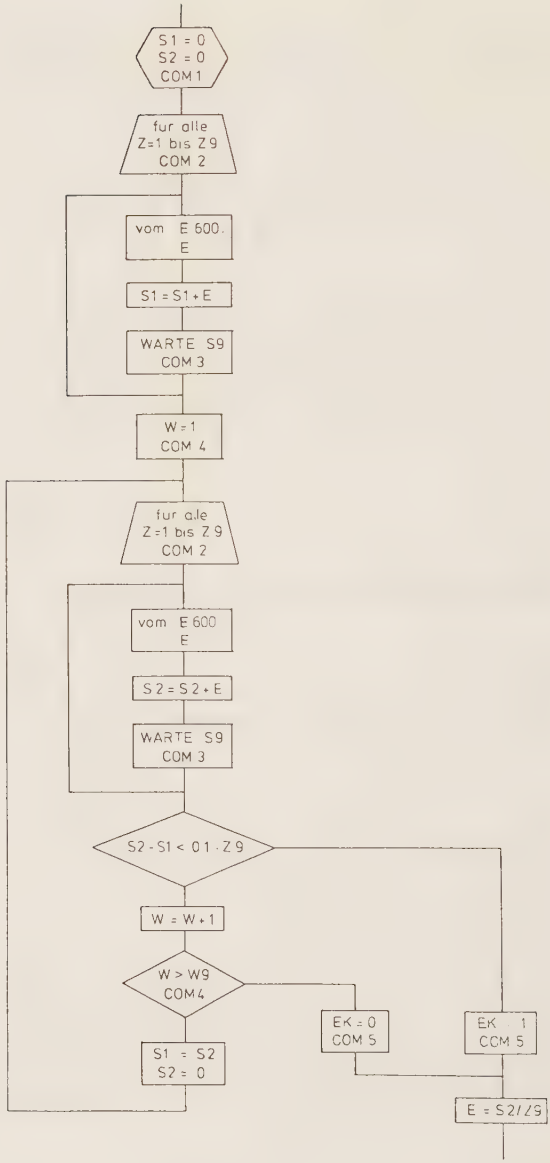


Abb. 23: Flußdiagramm für die Potentialdifferenzmessung des rechnergesteuerten Meßsystems in Abbildung 22

COM 1:
S1 und S2 sind die Variablen zur Summenbildung der aktuell übernommenen Potentialdifferenzen.
S1: für Summe 1
S2: für Summe 2

COM 2:
Schleifeneingang zur Summenbildung. Z9 gibt die Zahl der gewünschten Durchläufe an. In der Regel ist mit 10 Durchläufen gearbeitet worden.

COM 3:
S9: Wartezeit zwischen 2 Potentialdifferenz-Übernahmen. Hierfür hat sich eine Zeit von 0.3 bis 1 Sekunde bewährt.

COM 4:
W: Variable zum Mitzählen der Summenvergleiche
W9: Höchstzahl der durchzuführenden Summenvergleiche; sie wurde immer so gewählt, daß die Meßdauer bei einem Meßpunkt maximal 10 Minuten beträgt.

COM 5:
Mit der gefundenen Potentialdifferenz E wird noch die Zusatzvariable EK zur Verarbeitung an den Rechner bereitgehalten. EK zeigt an, ob bei der Mittelwertbildung von S2 zur Bestimmung von E Potentialkonstanz vorlag.
EK = 0: Potentialkonstanz wurde nicht erreicht, sondern die Potentialdifferenzmessungen wurden nach Überschreiten der für die Summenvergleiche gewählten Höchstzahl abgebrochen.
EK = 1: Potentialkonstanz wurde erreicht.

6.5.2.2 Programmbeschreibung: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems zu einem selbsteichendem Analysensystem

Die Aufgabe dieses Programmes ist es, die im Blockdiagramm in Abbildung 22 skizzierte Gerätekombination so zu steuern, daß Eichungen der eingesetzten Meßkette und Analysenbestimmungen nach einer Potentialdifferenzmessung vollautomatisch im Wechsel durchgeführt werden können.

Dazu ist zunächst notwendig, daß der Rechner

1. die Positionen Po, an denen die Eichmessungen beginnen,
2. die Zahl der durchzuführenden Eichmessungen n,
3. die entsprechenden Eichkonzentrationen c_i und
4. die abzuarbeitende Analysenzahl PZ kennt.

Danach wird das Titrationssystem gestartet.
Über eine Abfrage, ob die am Titrierkopf angekommene Probe einem Standard S oder einer Analyse entspricht, wird entschieden, ob nur eine Potentialdifferenzmessung mit anschließender Konzentrationsbestimmung durchgeführt werden soll, oder ob Eichmessungen mit anschließender Bestimmung der Elektrodenparameter durchgeführt werden sollen. Die Bestimmung der Elektrodenparameter beinhaltet gleichzeitig eine Fehlerrechnung, um - bevor die Elektrodendaten zur Bestimmung von Analysenkonzentrationen genutzt werden - die einzelnen Eichpunkte hinsichtlich systematischer Fehlmessungen bzw. grober Ausreißer zu kontrollieren und gegebenenfalls erkannte Fehlmessungen zur Bestimmung der Eichfunktion auszuschließen.
Die Potentialdifferenz-Messung selbst erfolgt in der im Abschnitt 6.5.2.1 beschriebenen Weise.

Dieser Gesamtarbeitsablauf ist in einem Flußdiagramm in Abbildung 24 skizziert. Darin sind Hinweise auf weitere Flußdiagramme und Kommentare (COM) enthalten.

COM 1:
Die Dateneingabe von Po, PZ, n, c_i sowie Z9, S9 und W9 (Modus der Potentialdifferenzmessung siehe Abschnitt 6.5.2.1) erfolgt nach dem in dem Flußdiagramm in Abbildung 25 skizzierten Schema. Bei welchen Positionen Eichkonzentrationen beginnen, wird in dem Hilfsfeld Po [10] markiert.

COM 2:
Kontrolle der einzelnen Meßpunkte an Hand des berechneten σ_E-Wertes und der einzelnen Differenzen zwischen Meßwert und dem entsprechenden Wert der Ausgleichsfunktion. Werden Fehlmessungen erkannt, so werden die Elektrodenparameter unter Ausschluß dieser Meßpunkte erneut berechnet. Alle Zwischenergebnisse werden ausgedruckt.

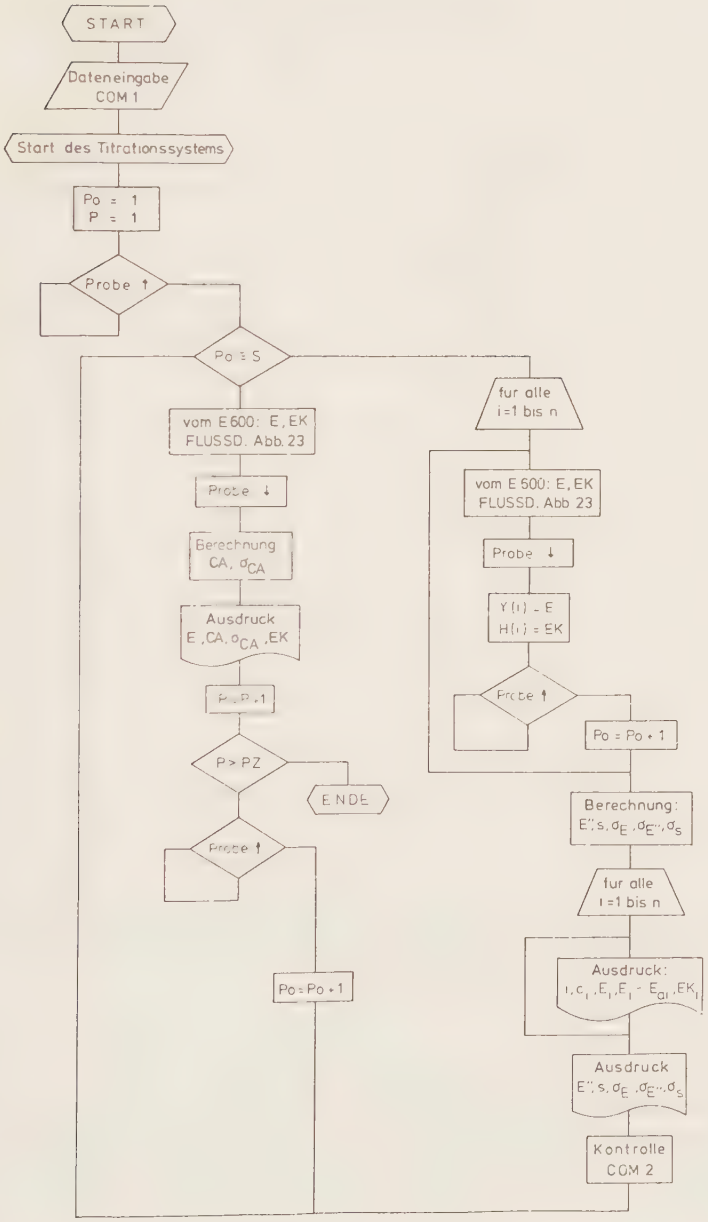


Abb. 24: Flußdiagramm: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems (Abb. 22) zu einem selbsteichenden Analysensystem

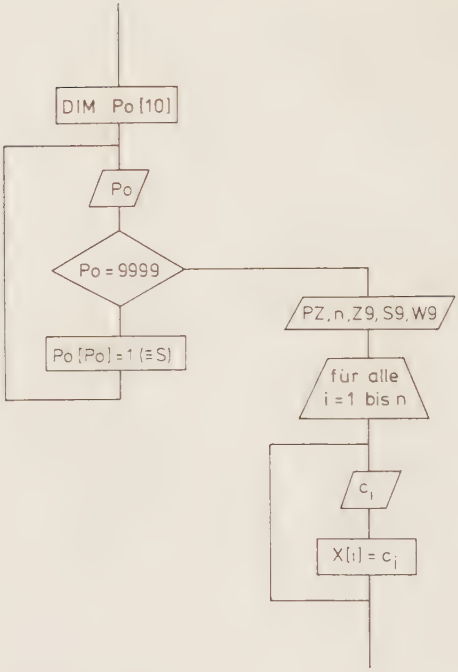


Abb. 25: Flußdiagramm: Dateneingabe (COM 1 des Flußdiagramms in Abb. 24)

6.5.2.3 Programmbeschreibung: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems zur Anwendung einer Zumischtechnik

Die Steuerung der in Abbildung 22 vorgestellten Gerätekombination für die Ausführung einer Zumischtechnik enthält viele Elemente, die schon in den Programmbeschreibungen in 6.5.2.1 und 6.5.2.2 näher ausgeführt wurden. Es kommen hier lediglich zwei Befehle zur Steuerung der Bürette (Ausstoß von Volumeninkrementen und das Füllen der Bürette) für die Dosierung des Standards hinzu.

Die genaue Operationsfolge wird in dem Flußdiagramm in Abbildung 26 deutlich, wobei für die darin enthaltenen Hinweise auf Kommentare (COM) die folgenden Erklärungen anzuführen sind.

COM 1:
Dateneingabe: Zur Datenübernahme wird die Zahl der für jede Analyse aufzunehmenden Meßpunkte n, die Probenzahl PZ sowie Z9, S9 und W9 für den Modus der Potentialdifferenzmessung (siehe Abschnitt 6.5.2.1) benötigt. Je nach dem anzuschließenden Auswerteverfahren werden zusätzlich die weiteren Randbedingungen, wie V, VR, s etc. (siehe Kopf entsprechender Ergebnistabellen), benötigt.

COM 2:
M: Variable zum Mitzählen der übernommenen Meßdaten.

COM 3:
VR: ↑: Ausstoß des gewünschten Volumeninkrements
Die Steuerung der Bürette ist so realisiert, daß die Dosierung des gewünschten Inkrements über eine mehrmalige, schrittweise Zugabe von je 0.1 ml erfolgt. Dabei muß der jeweils aktuelle Volumenausstoß aus der an die Bürette abgegebenen Impulszahl rückgerechnet werden; eine Rückkopplung an den Rechner findet nicht statt.

COM 4:
Auswertung: Die Auswertung kann nach allen in den Kapiteln 3.2 oder 3.3 beschriebenen Verfahren erfolgen. Auch hier werden wieder Fehlerfortpflanzungsrechnungen angeschlossen. Wird mit einer multiplen Zumischung gearbeitet, so wird die Meßpunktfolge auf Fehlmessungen untersucht, um diese gegebenenfalls in einer weiteren Auswertung nicht zu berücksichtigen.

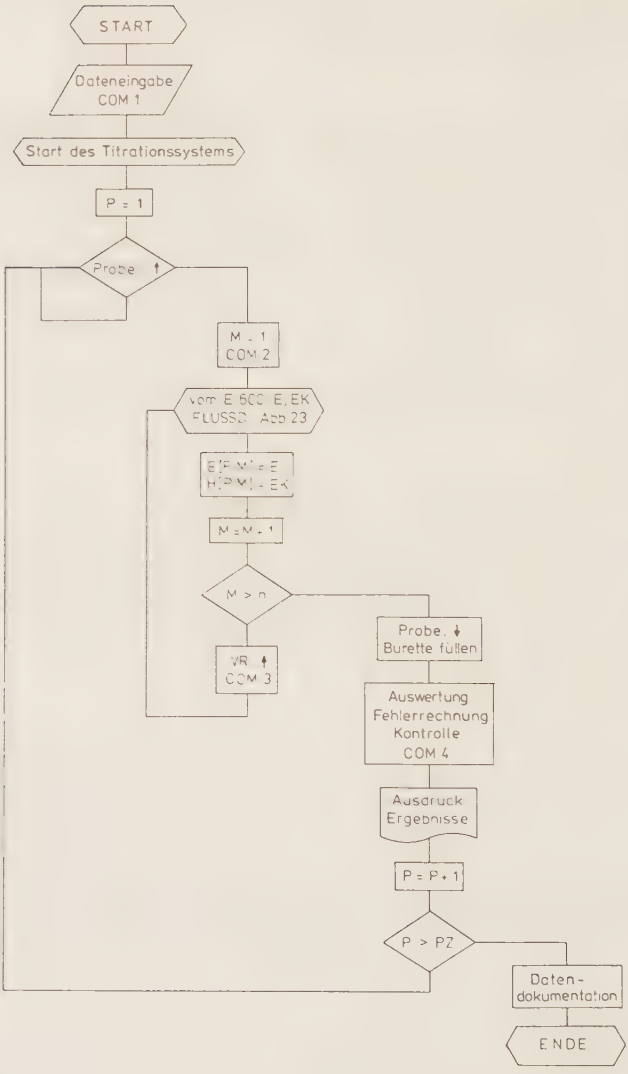


Abb. 26: Flußdiagramm: Steuerung des vollautomatischen Meßsystems (Abb. 22) zur Anwendung einer Zumischtechnik

7. ANHANG

Datenliste 1:

1	0.0	-39.0	-53.5	-62.5	-69.0
	-74.0	-79.0	-82.0	-85.0	-87.5
2	0.0	-39.0	-53.5	-63.0	-69.5
	-74.5	-79.0	-82.0	-85.0	-87.5
3	0.0	-39.0	-53.5	-63.0	-69.0
	-74.5	-79.0	-82.0	-85.5	-87.5
4	0.0	-39.0	-53.5	-63.0	-69.5
	-74.5	-79.0	-82.0	-85.5	-87.5
5	0.0	-39.0	-53.5	-62.5	-69.0
	-74.0	-79.0	-82.0	-85.5	-88.5
6	0.0	-39.5	-54.5	-64.0	-70.5
	-76.0	-80.5	-83.5	-87.0	-89.5
7	0.0	-38.0	-52.5	-62.0	-68.5
	-74.0	-77.5	-81.5	-84.0	-87.0
8	0.0	-39.0	-54.0	-63.5	-70.0
	-75.5	-79.0	-82.5	-85.5	-88.5
9	0.0	-39.0	-54.0	-63.0	-69.5
	-75.0	-79.0	-82.5	-85.5	-88.5
10	0.0	-39.5	-54.0	-63.5	-70.0
	-75.5	-79.5	-83.0	-86.0	-89.0
11	0.0	-39.5	-54.5	-64.0	-70.5
	-76.0	-80.0	-83.5	-86.5	-89.0
12	0.0	-39.5	-53.5	-63.0	-69.5
	-74.5	-79.5	-82.5	-85.5	-88.5
13	0.0	-39.5	-54.5	-63.5	-70.0
	-76.0	-79.5	-83.5	-86.0	-88.5
14	0.0	-39.5	-54.0	-63.0	-69.5
	-74.5	-78.5	-82.0	-85.5	-87.5
15	0.0	-39.0	-54.0	-63.5	-70.0
	-75.5	-79.5	-83.0	-86.0	-89.0
16	0.0	-39.5	-54.0	-63.0	-69.5
	-75.5	-79.0	-83.0	-85.5	-88.0
17	0.0	-39.5	-54.0	-63.5	-69.5
	-74.5	-79.0	-82.5	-85.5	-88.0

18	0.0	-39.5	-54.0	-63.5	-69.5
	-74.5	-79.0	-82.5	-86.0	-88.5
19	0.0	-39.5	-55.0	-64.0	-70.5
	-76.0	-80.5	-84.0	-87.5	-90.0
20	0.0	-39.5	-54.5	-64.0	-70.5
	-75.5	-80.0	-83.5	-86.5	-89.0

Datenliste 2:

1	0.4	-39.5	-54.2	-63.6	-69.6
	-74.4	-79.2	-83.0	-85.6	-88.9
2	-0.0	-39.4	-54.2	-63.1	-69.2
	-74.9	-79.6	-82.7	-85.8	-88.6
3	-0.1	-39.3	-54.2	-63.0	-69.6
	-74.0	-79.6	-82.9	-86.1	-88.8
4	-0.0	-39.5	-53.7	-63.0	-69.6
	-75.1	-79.0	-82.5	-85.8	-88.7
5	-0.3	-39.5	-54.2	-63.1	-70.4
	-74.9	-79.7	-82.7	-86.1	-89.4
6	-0.1	-39.8	-53.9	-63.0	-69.8
	-75.2	-79.0	-82.6	-85.9	-88.2
7	0.1	-39.1	-53.8	-62.9	-69.5
	-75.0	-79.2	-82.8	-85.9	-88.8
8	-0.2	-39.0	-53.6	-63.3	-69.1
	-75.6	-79.2	-82.5	-86.1	-88.3
9	-0.1	-39.0	-54.1	-63.1	-69.9
	-75.0	-78.7	-82.3	-86.0	-88.7
10	0.2	-39.7	-54.0	-63.1	-69.8
	-74.9	-79.7	-81.9	-85.8	-89.3
11	-0.1	-39.5	-54.2	-62.9	-70.0
	-74.9	-79.0	-82.8	-86.3	-88.3
12	-0.4	-39.8	-53.6	-62.7	-69.5
	-74.4	-79.4	-82.6	-85.4	-87.9
13	-0.3	-39.6	-53.7	-62.4	-69.5
	-75.0	-79.2	-83.1	-86.0	-88.9
14	-0.4	-39.9	-53.7	-63.2	-69.3
	-74.8	-79.3	-83.2	-85.9	-88.9

15	-0.2	-39.4	-54.8	-62.9	-69.9
	-74.7	-79.2	-82.5	-85.5	-88.4
16	0.4	-39.7	-53.9	-63.2	-69.4
	-74.7	-78.8	-82.2	-85.9	-88.8
17	0.0	-39.6	-53.6	-63.1	-69.9
	-74.6	-79.4	-82.5	-85.9	-88.7
18	0.1	-39.3	-54.5	-63.7	-69.5
	-75.1	-79.0	-82.8	-85.3	-89.2
19	-0.5	-38.8	-54.5	-63.0	-69.8
	-74.8	-79.3	-82.2	-86.2	-88.9
20	-0.5	-39.5	-53.7	-62.8	-69.7
	-74.4	-78.9	-82.9	-85.6	-88.5
21	0.1	-39.2	-53.8	-63.2	-69.5
	-75.1	-79.2	-82.7	-86.0	-88.7
22	0.2	-39.9	-53.9	-62.7	-69.8
	-74.6	-79.1	-83.0	-86.0	-88.6
23	-0.0	-39.4	-53.7	-63.0	-69.4
	-74.5	-78.8	-82.5	-86.2	-88.2
24	-0.0	-39.9	-54.0	-63.2	-69.6
	-74.7	-79.3	-82.5	-86.0	-89.0
25	-0.3	-39.8	-53.6	-63.0	-69.8
	-74.9	-79.3	-82.2	-85.7	-88.5

Datenliste 3:

1	147.90	109.30	94.98	86.08	79.48
	74.35	70.11	66.60	63.50	60.85
	58.52	56.39	54.40	52.60	50.90
2	147.57	108.96	94.70	85.70	79.20
	74.10	69.89	66.40	63.30	60.60
	58.20	56.10	54.10	52.30	50.70
3	146.80	108.52	94.40	85.50	79.00
	73.92	69.71	66.20	63.20	60.49
	58.10	55.96	54.00	52.22	50.64
4	147.41	108.70	94.42	85.50	79.00
	73.90	69.70	66.10	63.10	60.40
	58.00	55.89	53.91	52.14	50.50
5	147.90	109.33	95.00	86.10	79.50
	74.40	70.20	66.69	63.60	60.90
	58.50	56.36	54.40	52.60	50.99

6	147.44	109.10	94.90	85.99	79.42
	74.34	70.14	66.60	63.50	60.84
	58.47	56.30	54.39	52.59	50.90
7	147.92	109.20	94.98	86.00	79.47
	74.30	70.15	66.60	63.51	60.82
	58.41	56.30	54.31	52.56	50.90
8	147.20	108.90	94.70	85.80	79.28
	74.20	70.00	66.42	63.39	60.70
	58.30	56.18	54.20	52.40	50.80
9	147.34	108.90	94.70	85.80	79.30
	74.20	70.00	66.40	63.40	60.70
	58.30	56.17	54.20	52.40	50.80
10	147.57	109.00	94.70	85.73	79.20
	74.10	69.91	66.40	63.30	60.60
	58.22	56.10	54.10	52.30	50.70
11	147.62	109.00	94.72	85.80	79.24
	74.11	69.96	66.40	63.30	60.65
	58.30	56.10	54.16	52.39	50.71
12	147.25	108.82	94.60	85.69	79.19
	74.10	69.87	66.32	63.30	60.60
	58.20	56.07	54.10	52.30	50.70
13	147.50	108.92	94.70	85.70	79.20
	74.10	69.90	66.36	63.30	60.60
	58.20	56.06	54.10	52.30	50.70
14	147.46	108.80	94.60	85.63	79.13
	74.00	69.87	66.30	63.22	60.58
	58.20	56.01	54.10	52.30	50.62
15	146.80	108.52	94.40	85.50	79.00
	73.92	69.71	66.20	63.20	60.49
	58.10	55.96	54.00	52.22	50.60
16	146.80	108.59	94.37	85.46	79.00
	73.90	69.73	66.20	63.11	60.45
	58.10	55.90	54.00	52.20	50.58
17	146.82	108.60	94.40	85.50	79.00
	73.91	69.74	66.20	63.20	60.50
	58.10	56.00	54.02	52.20	50.60
18	148.01	109.20	94.90	85.91	79.40
	74.30	70.10	66.59	63.50	60.80
	58.40	56.29	54.30	52.56	50.90
19	146.88	108.50	94.30	85.40	78.91
	73.81	69.60	66.10	63.01	60.32
	57.93	55.80	53.83	52.05	50.40
20	146.48	108.22	94.14	85.30	78.79
	73.70	69.58	66.00	62.97	60.29
	57.90	55.78	53.80	52.01	50.40

Datenliste 4:

1	182.53	126.30	110.70	101.40	94.70
	89.40	85.10	81.50	78.30	75.50
	73.00	70.80	68.70	66.87	65.10
2	181.97	126.00	110.40	101.10	94.50
	89.30	85.00	81.40	78.20	75.40
	72.90	70.70	68.63	66.80	65.10
3	181.12	125.60	110.30	101.01	94.42
	89.20	85.00	81.40	78.20	75.50
	73.00	70.73	68.70	66.90	65.10
4	180.59	125.39	110.10	101.00	94.30
	89.10	84.90	81.30	78.10	75.40
	72.90	70.70	68.60	66.74	65.00
5	180.10	125.30	110.10	101.00	94.30
	89.20	84.90	81.30	78.20	75.40
	72.93	70.70	68.69	66.81	65.10
6	180.08	125.20	110.10	101.00	94.40
	89.30	85.00	81.40	78.30	75.50
	73.00	70.80	68.80	66.90	65.20
7	179.92	125.20	110.10	100.90	94.40
	89.20	85.00	81.40	78.22	75.50
	73.00	70.80	68.72	66.90	65.20
8	179.89	125.20	110.10	100.97	94.40
	89.28	85.10	81.44	78.30	75.50
	73.09	70.89	68.80	66.94	65.19
9	179.80	125.00	110.00	100.90	94.40
	89.30	85.00	81.50	78.40	75.51
	73.03	70.80	68.80	66.93	65.20
10	180.56	125.10	110.20	101.16	94.70
	89.50	85.30	81.70	78.58	75.80
	73.31	71.10	69.05	67.20	65.40
11	179.40	124.80	110.00	101.00	94.45
	89.40	85.10	81.60	78.40	75.70
	73.11	70.90	68.87	67.00	65.30
12	179.78	124.70	109.82	100.90	94.40
	89.29	85.01	81.50	78.30	75.50
	73.10	70.80	68.80	66.90	65.20
13	179.36	124.70	109.90	100.90	94.31
	89.20	85.00	81.40	78.30	75.50
	73.10	70.80	68.80	66.90	65.20
14	180.21	124.70	110.00	101.00	94.50
	89.40	85.20	81.60	78.50	75.80
	73.20	71.00	68.90	67.10	65.40
15	179.34	124.50	109.70	100.80	94.40
	89.20	85.00	81.40	78.30	75.50
	73.10	70.90	68.80	66.90	65.10

Datenliste 5:

1	-40.21	-81.68	-96.55	-105.95	-112.55
	-117.91	-122.35	-125.99	-129.32	-132.07
	-134.49	-136.81	-138.89	-140.99	-142.64
	-144.44	-145.77	-147.22	-148.63	-149.79
2	-40.13	-81.61	-96.57	-106.00	-112.63
	-117.89	-122.41	-126.15	-129.35	-132.15
	-134.69	-136.79	-138.90	-141.00	-142.53
	-144.54	-145.89	-147.23	-148.71	-149.84
3	-40.08	-81.42	-96.63	-105.98	-112.64
	-118.09	-122.33	-126.04	-129.32	-132.17
	-134.57	-137.05	-139.00	-140.83	-142.73
	-144.25	-145.85	-147.37	-148.68	-149.91
4	-40.05	-81.60	-96.57	-106.01	-112.63
	-118.04	-122.37	-126.08	-129.25	-132.05
	-134.42	-137.03	-139.01	-140.88	-142.69
	-144.31	-145.75	-147.28	-148.57	-149.96
5	-40.23	-81.51	-96.66	-105.93	-112.72
	-118.05	-122.40	-126.07	-129.22	-132.09
	-134.83	-136.96	-139.10	-140.82	-142.73
	-144.22	-145.88	-147.31	-148.53	-149.88
6	-40.05	-81.53	-96.71	-105.79	-112.58
	-118.06	-122.48	-126.08	-129.35	-132.07
	-134.63	-136.79	-138.88	-140.85	-142.79
	-144.25	-145.78	-147.30	-148.64	-150.02
7	-40.22	-81.66	-96.48	-106.03	-112.62
	-118.02	-122.44	-126.08	-129.29	-132.20
	-134.65	-136.91	-138.89	-140.94	-142.58
	-144.29	-145.89	-147.24	-148.58	-149.87
8	-40.09	-81.57	-96.63	-105.94	-112.84
	-117.97	-122.37	-126.02	-129.31	-132.20
	-134.54	-137.07	-139.05	-141.09	-142.69
	-144.28	-145.76	-147.39	-148.74	-149.88
9	-40.15	-81.55	-96.59	-105.85	-112.69
	-118.11	-122.41	-126.01	-129.31	-132.06
	-134.66	-136.90	-138.95	-140.92	-142.73
	-144.33	-145.93	-147.35	-148.69	-149.90
10	-40.19	-81.67	-96.60	-105.94	-112.78
	-117.96	-122.35	-125.98	-129.21	-132.14
	-134.61	-136.81	-139.03	-141.00	-142.72
	-144.48	-145.87	-147.29	-148.52	-149.88
11	-40.43	-81.56	-96.61	-105.94	-112.67
	-118.10	-122.36	-125.98	-129.20	-132.09
	-134.71	-136.90	-139.04	-141.00	-142.73
	-144.25	-145.84	-147.20	-148.74	-149.81

12	-40.23	-81.61	-96.45	-105.81	-112.70
	-117.98	-122.42	-126.15	-129.31	-132.11
	-134.66	-137.01	-138.95	-140.95	-142.67
	-144.18	-145.92	-147.31	-148.48	-149.94
13	-40.21	-81.52	-96.46	-105.78	-112.73
	-117.98	-122.42	-126.09	-129.40	-132.05
	-134.72	-136.86	-139.06	-140.92	-142.65
	-144.41	-145.82	-147.28	-148.71	-149.95
14	-40.05	-81.40	-96.54	-106.13	-112.87
	-118.04	-122.28	-126.08	-129.26	-131.97
	-134.66	-136.93	-139.09	-140.94	-142.56
	-144.35	-145.84	-147.28	-148.63	-149.76
15	-40.07	-81.69	-96.57	-105.73	-112.62
	-118.17	-122.37	-126.14	-129.37	-132.16
	-134.55	-136.99	-139.01	-140.85	-142.59
	-144.32	-145.78	-147.29	-148.65	-149.85
16	-40.09	-81.60	-96.57	-106.03	-112.64
	-118.08	-122.43	-126.14	-129.33	-132.10
	-134.56	-137.00	-138.93	-140.96	-142.66
	-144.44	-145.72	-147.27	-148.71	-149.74
17	-40.11	-81.70	-96.60	-105.99	-112.74
	-118.11	-122.39	-125.95	-129.12	-132.00
	-134.78	-136.96	-138.92	-140.94	-142.77
	-144.37	-145.83	-147.23	-148.56	-149.71
18	-40.16	-81.51	-96.64	-105.90	-112.62
	-118.06	-122.35	-126.04	-129.13	-132.10
	-134.69	-137.02	-138.99	-140.97	-142.67
	-144.28	-145.90	-147.27	-148.57	-149.87
19	-40.01	-81.65	-96.68	-105.93	-112.73
	-117.99	-122.36	-126.11	-129.14	-132.10
	-134.66	-137.05	-138.92	-140.91	-142.59
	-144.40	-145.88	-147.32	-148.68	-149.90
20	-40.10	-81.54	-96.71	-105.92	-112.66
	-118.01	-122.38	-125.95	-129.22	-131.99
	-134.59	-137.03	-138.98	-140.87	-142.77
	-144.28	-146.06	-147.28	-148.62	-149.91
21	-40.12	-81.64	-96.51	-105.89	-112.71
	-117.96	-122.29	-126.17	-129.21	-132.18
	-134.63	-136.99	-138.89	-140.92	-142.66
	-144.33	-145.89	-147.31	-148.64	-150.08
22	-40.24	-81.76	-96.55	-105.95	-112.64
	-117.99	-122.49	-126.13	-129.30	-132.28
	-134.46	-136.84	-139.02	-140.89	-142.72
	-144.27	-145.87	-147.28	-148.56	-149.93

23	-40.01	-81.62	-96.52	-106.11	-112.61
	-117.98	-122.42	-125.97	-129.32	-132.19
	-134.55	-137.01	-138.93	-141.03	-142.71
	-144.34	-145.89	-147.17	-148.62	-149.85
24	-40.14	-81.69	-96.59	-106.02	-112.69
	-118.23	-122.32	-126.10	-129.12	-132.21
	-134.49	-136.86	-139.04	-140.96	-142.82
	-144.31	-145.94	-147.28	-148.70	-149.74
25	-40.16	-81.65	-96.61	-105.96	-112.56
	-117.82	-122.34	-126.07	-129.17	-132.17
	-134.58	-136.85	-139.07	-141.18	-142.61
	-144.25	-145.77	-147.23	-148.77	-149.82

Datenliste 6:

1	14.22	-29.19	-45.25	-55.26	-61.91
	-67.04	-71.33	-74.84	-77.46	-80.78
	-83.11	-85.44	-87.35	-88.13	-90.66
2	12.85	-30.02	-46.52	-56.05	-62.88
	-68.06	-72.55	-76.07	-79.12	-81.84
	-84.33	-86.43	-88.41	-90.22	-91.90
3	18.24	-28.86	-45.32	-55.02	-61.83
	-67.18	-71.47	-75.11	-78.24	-81.19
	-83.50	-85.51	-87.61	-89.33	-91.01
4	8.20	-30.77	-46.69	-56.47	-63.09
	-68.43	-72.38	-76.20	-79.34	-82.03
	-84.35	-86.55	-88.38	-90.06	-91.71
5	4.84	-31.86	-47.04	-56.24	-63.02
	-67.85	-72.41	-75.82	-79.05	-81.64
	-83.88	-86.11	-88.06	-89.84	-91.40
6	6.04	-32.74	-47.90	-57.18	-63.76
	-68.82	-73.08	-76.66	-79.63	-82.40
	-84.74	-86.84	-88.78	-90.52	-92.09
7	8.98	-30.90	-46.36	-55.67	-62.90
	-67.81	-72.28	-75.81	-78.78	-81.53
	-83.86	-86.07	-87.93	-89.70	-91.39
8	7.94	-32.02	-47.50	-56.89	-63.41
	-68.48	-72.93	-76.51	-79.54	-82.17
	-84.59	-86.71	-88.66	-90.29	-91.94
9	15.86	-29.95	-45.77	-55.55	-62.50
	-67.75	-71.88	-75.71	-78.80	-81.53
	-84.03	-86.06	-88.05	-89.88	-91.53

10	7.70	-30.93	-46.73	-56.21	-62.90
	-68.17	-72.43	-76.19	-79.05	-81.81
	-84.27	-86.34	-88.28	-89.94	-91.65
11	18.67	-29.75	-45.86	-55.73	-62.58
	-67.78	-72.13	-75.88	-78.99	-81.59
	-84.04	-86.11	-88.19	-89.94	-91.49
12	16.84	-30.09	-46.30	-55.78	-62.87
	-68.39	-72.50	-76.16	-79.27	-81.97
	-84.39	-86.53	-88.44	-90.13	-91.78
13	19.22	-29.61	-46.22	-55.89	-62.85
	-68.27	-72.54	-76.18	-79.31	-82.00
	-84.34	-86.43	-88.35	-90.22	-91.81
14	15.37	-29.85	-45.99	-56.09	-63.08
	-68.36	-72.49	-76.25	-79.36	-82.03
	-84.36	-86.47	-88.55	-90.33	-91.90

Datenliste 7:

1	147.4	145.8	144.1	142.8	141.2
	140.2	138.8	137.7	136.7	135.6
	134.5	133.6	132.8	131.9	131.2
2	147.3	145.6	144.0	142.6	141.3
	140.0	138.8	137.8	136.5	135.6
	134.6	133.8	132.8	131.9	131.1
3	147.3	145.6	144.1	142.8	141.3
	140.1	138.7	137.6	136.7	135.5
	134.7	133.7	132.8	131.9	131.0
4	147.2	145.6	144.2	142.8	141.3
	140.2	139.0	137.8	136.6	135.7
	134.4	133.7	132.9	131.9	131.1
5	147.3	145.7	144.2	142.8	141.5
	140.1	139.0	137.8	136.6	135.6
	134.6	133.7	132.9	132.1	130.8
6	147.2	145.6	144.2	142.7	141.3
	140.2	138.9	137.8	136.5	135.5
	134.7	133.8	132.8	131.7	131.0
7	147.3	145.6	144.3	142.6	141.4
	140.0	139.1	137.7	136.5	135.7
	134.7	133.7	132.7	131.9	131.0
8	147.4	145.6	144.3	142.6	141.3
	140.0	138.8	137.6	136.7	135.6
	134.7	133.8	132.8	131.9	131.1
9	147.3	145.5	144.3	142.7	141.5
	140.0	139.0	137.9	136.7	135.6
	134.5	133.6	132.8	131.9	131.2

10	147.3	145.6	144.1	142.7	141.3
	140.2	138.9	137.8	136.7	135.6
	134.6	133.5	132.6	131.8	131.1
11	147.3	145.6	144.1	142.7	141.3
	140.1	138.9	137.7	136.8	135.6
	134.7	133.6	132.8	131.9	131.3
12	147.3	145.7	144.0	142.7	141.3
	140.0	138.9	137.8	136.6	135.8
	134.7	133.7	132.9	131.9	131.0
13	147.4	145.9	144.1	142.7	141.5
	140.0	138.9	137.7	136.7	135.6
	134.6	133.7	132.6	132.0	131.1
14	147.4	145.5	144.3	142.6	141.3
	140.1	138.9	137.8	136.7	135.6
	134.5	133.7	132.8	132.0	131.0
15	147.3	145.7	144.2	142.9	141.3
	140.1	139.0	137.6	136.6	135.8
	134.7	133.7	132.8	132.0	131.1
16	147.5	145.7	144.1	142.6	141.2
	139.9	138.9	137.7	136.6	135.6
	134.6	133.7	132.9	132.0	131.2
17	147.2	145.5	144.1	142.8	141.2
	140.0	138.9	137.7	136.7	135.5
	134.5	133.7	132.8	131.9	131.1
18	147.3	145.8	144.0	142.6	141.4
	140.0	138.8	137.8	136.7	135.6
	134.6	133.8	132.8	131.8	131.0
19	147.3	145.7	144.2	142.7	141.4
	140.0	139.0	137.8	136.6	135.5
	134.6	133.6	132.6	131.9	131.1
20	147.2	145.5	144.2	142.6	141.3
	140.0	139.0	137.7	136.5	135.5
	134.7	133.6	132.7	131.9	131.2

Datenliste 8:

1	177.00	175.70	173.86	172.72	171.36
	169.79	169.44	168.41	166.98	166.08
	165.06	164.39	163.22	162.73	162.03
2	177.25	175.40	173.96	172.69	171.87
	170.15	168.88	168.04	166.96	165.66
	165.00	163.98	163.38	162.76	161.65
3	177.05	175.59	174.21	172.90	172.01
	170.25	169.47	167.93	167.53	166.11
	165.19	164.66	163.72	162.33	162.04
4	177.32	175.67	174.56	173.08	171.76
	170.66	169.04	167.90	167.31	166.27
	165.47	164.29	163.42	162.40	161.53
5	177.52	176.03	174.42	173.49	171.36
	170.16	169.52	168.37	167.34	166.30
	165.62	164.56	163.66	162.90	162.19
6	177.40	176.09	174.48	172.91	171.75
	170.52	169.55	168.27	167.41	166.49
	165.68	164.65	163.88	162.63	162.10
7	177.37	175.89	174.74	173.05	171.88
	170.67	169.47	167.89	167.48	166.69
	165.73	164.83	163.89	163.10	162.49
8	177.67	176.17	174.54	173.42	172.12
	171.09	169.52	168.41	167.68	166.72
	165.77	164.89	164.07	163.29	161.99
9	178.14	176.51	174.71	173.41	172.48
	170.68	169.93	168.76	167.77	167.01
	165.96	165.31	164.56	163.34	162.66
10	178.02	176.38	174.64	173.61	172.16
	171.28	169.70	169.11	167.67	166.81
	165.68	165.18	164.10	163.31	162.50
11	178.38	176.63	175.25	173.58	172.56
	171.00	170.23	169.10	168.14	166.98
	166.12	165.23	164.56	163.97	162.75
12	178.16	176.44	174.75	173.40	172.65
	170.93	170.09	169.33	167.85	166.89
	165.81	164.93	164.33	163.67	162.81
13	178.45	176.64	175.04	174.26	172.52
	171.27	170.17	168.83	167.97	167.05
	166.58	165.34	164.83	163.77	163.41
14	178.09	176.45	175.32	173.71	172.91
	171.24	170.52	169.27	168.01	167.41
	166.66	165.42	164.59	163.83	162.97
15	178.76	177.20	175.70	174.30	172.80
	171.48	170.26	169.35	168.27	167.62
	166.55	165.87	164.70	164.10	163.22

Literaturverzeichnis

1. K. Cammann: Das Arbeiten mit ionensensitiven Elektroden, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1973
2. J. Koryta: Ion-selective Electrodes, Cambridges University Press, England
3. C. Fuchs: Ionenselektive Elektroden in der Medizin, Thieme Verlag, Stuttgart, 1976
4. M. Kessler, L. C. Clark, D. W. Lubbers, I. A. Silver und W. Simon: Ion and Enzyme Electrodes in Biology und Medicine, Urban und Schwarzenberg Verlag o. Univ. Park Press, Maryland, 1976
5. R. P. Buck, Anal. Chem. 50, 17R (1978); ibid. 48, 23R (1976)
6. a) J. Koryta, Anal. Chim. Acta 61, 329 (1972)
   b) J. Koryta, Anal. Chim. Acta 91, 1 (1977)
7. K. Slevogt, E. Seelos und W. Schraidt, Vom Wasser 42, 1 (1974)
8. E. Pungor und K. Tôth, Vom Wasser 42, 43 (1974)
9. Zs. Fehér, G. Nagy, K. Tóth und E. Pungor, Analyst 99, 699 (1974)
10. G. A. Rechnitz, Chem. Eng. News 53, 35 (1975)
11. D. Eicken, Vom Wasser 49, 1977
12. G. J. Moody und J. D. R. Thomas, Analyst 100, 609 (1975)
13. D. N. Gray, M. H. Keyes und B. Watson, Anal. Chem. 49, 1067A (1977)
14. K. Cammann, Z. Anal. Chem. 287, 1 (1977)
15. J. A. Instgarten, R. E. Wenk, C. Byrd und B. Hall, Clin. Chem. 20, 1217 (1975)
16. U. Fiedler, Anal. Chim. Acta 89, 101 (1977)
17. W. Arneth und B. Herold, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 70, 175 (1974)
18. C. Fuchs, D. Dorn und C. Mc Intosh, Z. Anal. Chem. 279, 150 (1976)
19. J. D. Kruse-Jarres und G. Noeldge, Aerztl. Lab. 21, 259 (1975)
20. G. Czerwenka, R. Koch und E. Scheubeck, Z. Anal. Chem. 279, 269 (1976)
21. U. Anders und G. Hailer, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 71, 208 (1975)

22. A. W. M. Sweetsur, Analyst 99, 690 (1974)

23. M. Kapel und J. C. Fry, Analyst 99, 608 (1974)

24. C. Fuchs, D. Dorn, C. Mc Intosh, F. Scheler und B. Kraft, Clin. Chim. Acta 67, 99 (1976)

25. J. H. Ladenson und G. N. Browers, Clin. Chem. 19, 565 (1973)

26. H. D. Schwartz, Clin. Chim. Acta 64, 227 (1974)

27. D. T. Cooke, Commun. Soil. Sci. Plant. Anal. 6, 501 (1975)

28. R. Krämer und H. Cagoni, Milchwissenschaft 24, 68 (1969)

29. M. A. Liedtke und C. E. Meldan, J. Agric. Food Chem. 24, 410 (1976)

30. P. J. Milham, A. S. Awad, R. E. Paull und J. H. Bull, Analyst 95, 751 (1970

31. L. Weil und K. E. Quentin, Vom Wasser 40, 125 (1973)

32. I. Nagelberg, C. I. Bradock und G. J. Barbero, Science 166, 1403 (1969)

33. G. Scibcna, L. Mantella und P. R. Danesi, Anal. Chem. 42, 844 (1970)

34. R. J. Baczuk und R. J. DuBois, Anal. Chem. 40, 685 (1968)

35. W. M. Haynes und J. H. Wagenknecht, Anal. Letters 4, 491 (1971)

36. T. Shigematsu, A. Ota und M. Matsui, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. 51, 268 (1973) (Anal. Abstr. 27, 3824 (1974)

37. T. P. Hadjiioannon und E. P. Diamandis, Anal. Chim. Acta 94, 443 (1977)

38. C. Gavach und C. Bertrand, Anal. Chim. Acta 55, 385 (1971)

39. E. H. Hansen, H. B. Filho und J. Ruzicka, Anal. Chim. Acta 71, 225 (1974)

40. A. Binder. S. Ebel und M. Kaal, Dtsch. Lebensm. Rundsch. 71, 246 (1975)

41. G. Johansson und L. Ögren, Anal. Chim. Acta 84, 23 (1973)

42. T. Kawashima und G. A. Rechnitz, Anal. Chim. Acta 83, 23 (1976)

43. G. Johansson, K. Edström und L. Ögren, Anal. Chim Acta 85, 55 (1976)

45. M. Meyerhoff und G. A. Rechnitz, Anal. Chim. Acta 85, 277 (1976)

46. C. H. Kiang, S. S. Kuan und G. G. Guilbault, Anal. Chim. Acta 79, 9 (1975)

46. G. Nagy, L. H. von Storp und G. G. Guilbault, Anal. Chim. Acta 66, 443 (1973

47. R. A. Llenado und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. 45, 2165 (1973)

48. D. S. Papasthathopoulos und G. A. Rechnitz, Anal. Chim. Acta 79, 17 (1975)

49. IUPAC, "Classification and Nomenclature of Electroanalytical Techniques", Pure Appl. Chem. 45, 81 (1976)

50. IUPAC, "Recommendation für Nomenclature of Ion-Selective Electrodes", Anal. Chem. 48, 127 (1976)

51. M. J. D. Brand und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. 42, 478 (1970)

52. M. Mascini und A. Napoli, Anal. Chem. 46, 447 (1974)

53. G. J. Moody und J. D. R. Thomas, Lab. Pract. 23, 475 (1974)

54. B. Fleet, T. H. Ryan und M. J. D. Brand, Anal. Chem. 46, 12 (1974)

55. J. Mertens, P. van den Winkel und D. L. Massart, Anal. Chem. 48, 272 (1976)

56. E. Lindner, K. Tóth und E. Pungor, Anal. Chem. 48, 1071 (1976)

57. K. Cammann und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. 48, 856 (1976)

58. A. Deucks und R. Neeb, Z. Anal. Chem. 285, 233 (1977)

59. J. Buffle und N. Parthasarathy, Anal. Chim. Acta 93, 111 (1977)

60. J. Buffle und N. Parthasarathy, Anal. Chim. Acta 93, 121 (1977)

61. R. Ludwig: Methoden der Fehler- und Ausgleichsrechnung, Braunschweig, Vieweg 1962

62. J. Topping: Fehlerrechnung, Weinheim, Verlag Chemie 1975

63. M. J. D. Brand und G. A. Rechnitz, Anal. Chem. 42, 1172 (1975)

64. A. Liberti und M. Mascini, Anal. Chem. 41, 676 (1969)

65. C. J. Rix, A. M. Bond und J. D. Smith, Anal. Chem. 48, 1236 (1976)

66. A. A. Clifford: Multivariate Error Analysis, Applied Sciences Publishers, Ltd., London 1973

67. A. Björck und G. Dahlquist: Numerische Methoden, R. Oldenbourg Verlag, München, Wien 1972 (S. 325)

68. J. M. Ariano und W. F. Gutknecht, Anal. Chem. 48, 281 (1976)

69. G. Gran, Analyst 77, 661 (1952)

70. a) J. Buffle, N. Parthasarathy und D. Monnier, Anal. Chim. Acta 59, 427 (1972)
b) J. Buffle, Anal. Chim. Acta 59, 439 (1972)
c) N. Parthasarathy, J. Buffle und D. Monnier, Anal. Chim. Acta 59, 447 (1972)

71. S. Ebel und W. Parzefall: Experimentelle Einführung in die Potentiometrie, Verlag Chemie, Weinheim 1975

72. S. Ebel und J. Hocke, unveröffentlichte Versuche

73. T. Anfält und D. Jagner, Anal. Chim. Acta 57, 177 (1971)

Lebenslauf

24.09.1950	geboren in Gießen Eltern: Herbert Thiel (Lokführer) Johanna Thiel, geb. Bauer
1957 - 1961	Grundschule in Gießen
1961 - 1966	Realschule in Gießen, Mittlere Reife
1966 - 1969	Gymnasium in Gießen (mathematisch-naturwissenschaftlicher Zweig der Ricarda-Huch-Schule)
Juni 1969	Abitur
1969 - 1974	Studium der Chemie und Lebensmittelchemie an der Justus Liebig-Universität in Gießen
Febr. 1972	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Juli 1972	Vorexamen in Lebensmittelchemie
1972 - 1974 (18 Monate)	Praktikantin der Lebensmittelchemie am Staatlichen Chemischen Untersuchungsamt in Gießen
18.04.1973	Eheschließung mit dem Diplom-Chemiker Bernhard Seuring
02.05.1974	Staatsexamen in Lebensmittelchemie
Juni/Juli 1974 und Jan. Febr. 1975	Fortgeschrittenen Praktikum am Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg
Okt. 1974 - Jan. 1977	wissenschaftliche Hilfskraft an der Philipps-Universität
März 1975	Beginn der Dissertation unter Leitung von Herrn Professor Dr. S. Ebel
Febr. 1977	Anstellung als wissenschaftliche Angestellte an der Philipps-Universität